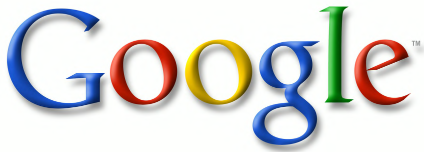
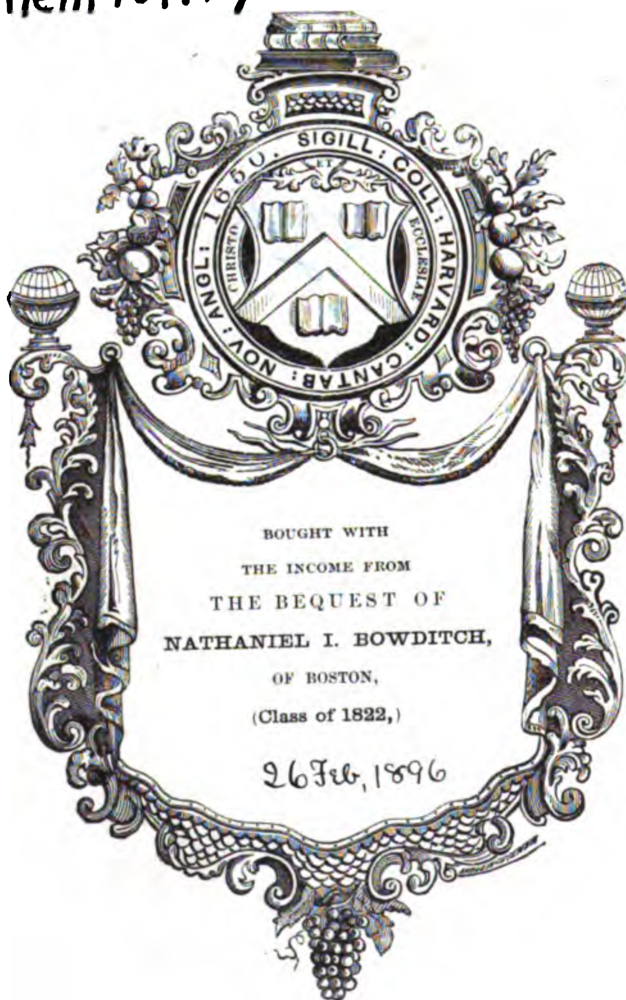





SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
26 Feb, 1896



Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige.

Von

Dr. Georg Lunge,
Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich.



Zweite,
vollkommen umgearbeitete Auflage.

Erster Band.

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation.

Mit 396 eingedruckten Holzstichen.

(Zugleich als siebente Lieferung von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. Neue Folge.)

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1893.

Ankündigung.

Das vorliegende Werk ist in den dreizehn Jahren, die seit dem Erscheinen der ersten Auflage verflossen sind, bekannt genug geworden, um eine ausführlichere Erklärung seiner Ziele unnöthig erscheinen zu lassen. Es sei daher nur bemerkt, daß die zweite Auflage ganz und gar umgearbeitet, sehr erheblich erweitert und thatsächlich ein neues Werk ist, das die seit dem Erscheinen der ersten Auflage außerordentlich reichhaltig geflossenen Veröffentlichungen aller Art, sowie auch den bedeutenden aus privaten Quellen und eigenen Forschungen des Verfassers gewonnenen neuen Stoff verarbeitet, und die wissenschaftliche und praktische Technologie der chemischen Großindustrie in ihrem heutigen Stande zur Darstellung bringt.

Der vorliegende erste Band ist ein für sich bestehendes Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, dem später Neubearbeitungen der anderen Theile des Gebietes der Sodafabrikation nachfolgen werden.

Braunschweig, im Februar 1893.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Handbuch

der

Soda-Industrie

und

ihrer Nebenzweige.

Erster Band.

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Vorwort zur ersten Auflage.

Das Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige, welches ich hiermit dem Publicum übergebe, verfolgt einen mehrfachen Zweck. Einmal soll es sämmtliche in dieser Industrie vorkommende Körper, die Gewinnungsart derselben und die dabei zur Hülfe zugezogenen Processe nach den neuesten Daten wissenschaftlich beschreiben und den Leser der Mühe überheben, das hier gesammelte Material selbst zusammenzutragen. Zweitens werden die Fabrikationsprocesse von technischer und theoretischer Seite ausführlich beschrieben, und somit dem Studium der chemischen Technologie in dieser Beziehung eine Handhabe dargeboten. Drittens aber soll auch der erfahrene praktische Fabrikant in diesem Buche einen zuverlässigen und möglichst vollständigen Bericht über sämmtliche dem Verfasser zugänglich gewordene Einzelheiten der Apparate und Verfahren finden. und daraus ersehen können, was außerhalb des Kreises seiner eigenen Erfahrung in dem vorliegenden Gebiete geschehen ist.

Um diese Zielpunkte, namentlich den letzten derselben, auch nur annähernd zu erreichen, bedurfte es einer monographischen Behandlung dieses Gegenstandes von weitaus größerem Umfange, als es bisher je versucht worden ist. Schon die vollständige Berücksichtigung der bisher hierüber angesammelten Literatur beansprucht einen erheblichen Raum; aber bei weitem mehr wird durch die getreue Wiedergabe der Erfahrungen und Beobachtungen eingenommen, welche der Verfasser während vieljähriger praktischer Thätigkeit in diesem Gebiete gewonnen hat, und deren rückhaltlose Benutzung ihm in seiner jetzigen Stellung als Lehrer an einer technischen Hochschule durchaus freisteht. Zwar ist die eigene praktische Erfahrung des Verfassers auf eine Fabrik im Norden Englands beschränkt gewesen; aber die unaufhörliche Berührung mit der großen Zahl der Nachbarfabriken und häufige Besuche in dem anderen großen Sodafabrikationsdistricte Englands, dem von Lancashire, sowie neuerdings umfangreiche Studienreisen nach Deutschland, Oesterreich, Frankreich und zuletzt wieder nach England setzen ihn in den Stand, die Fabrikationsart sämmtlicher europäischer Culturvölker auf diesem Gebiete

getreu schildern zu können. Dem Plane des Werkes entsprechend mußten die Beschreibungen ausführlich genug gegeben werden, um dem Praktiker von wirklichem Nutzen zu sein, und mußten von einer erheblichen Anzahl von genauen Constructionszeichnungen begleitet werden, welche freilich der Verlagsbuchhandlung bedeutende Opfer auferlegt haben, deren großen Werth aber jeder Schwefelsäure- oder Sodafabrikant ohne Weiteres einsehen wird. Sie sind meist hinreichend detaillirt, um ihn in den Stand zu setzen, direct danach zu operiren resp. zu bauen, oder wenigstens daraus Einzelnes für seine Apparate und Verfahren zu adoptiren, was ihm gerade paßt. Die Zeichnungen, wo ihr Ursprung nicht besonders angegeben ist, sind eine Wiedergabe von in großen und guten Fabriken durch lange Praxis bewährten Apparaten, Oefen u. dergl. Eine Anzahl der wichtigsten derselben verdanke ich dem überaus freundlichen Entgegenkommen des Herrn Generaldirector Schaffner in Außig, wie an den betreffenden Orten bemerkt worden ist. Ich benutze diese Gelegenheit, ihm öffentlich meinen Dank hierfür und für seinen sonstigen werthvollen Beistand bei meinem Werke zu leisten, und dehne dies zugleich auf die anderen Herren aus, welche mich mit Mittheilungen unterstützt haben, u. A. die Herren Benker (aus Rouen), Brock (aus Widnes), Clemm (aus Mannheim), Hasenclever (aus Aachen), Hewitt (aus Radcliffe), Honigmann (aus Aachen), Mond (aus Northwich), Naville (aus Genf), Pauli (aus Mannheim), Scheurer-Kestner (aus Thann), J. C. Stevenson (aus South-Shields), Weldon (aus London) u. a. m.

Vor Allem gebührt auch mein Dank Herrn Dr. Ph. Schwarzenberg in Florenz, welcher bekanntlich schon einen bedeutenden Theil des vorliegenden Gegenstandes beschrieben hat (in dem 3. Heft der „Producte, welche durch Großbetrieb aus anorganischen Materialien gewonnen werden“). Da er durch anderweitige Beschäftigungen außer Stand gesetzt ist, sein Werk weiter fortzuführen, so hat er nicht nur darein gewilligt, daß vorliegendes Werk an die Stelle des seinigen trete, sondern hat mir auch das schon theilweise vorhandene Manuscript für die Fortsetzung zugestellt. Zwar habe ich bei dem gänzlich veränderten Plane dieses Werkes aus seinem Manuscriptentwurfe nur einige wenige Notizen entnehmen können, welche an ihrem Orte als solche angeführt sind; aber die Selbstlosigkeit des Herrn Dr. Schwarzenberg verdient darum nicht minder meine vollste öffentliche Anerkennung. Aus dem schon gedruckt vorhandenen Theile seines Werkes, den größeren Theil der Schwefelsäurefabrikation umfassend, habe ich bedeutende Partien ausgezogen, wie man im Texte des Buches bemerkt finden wird.

Es bedarf keiner Entschuldigung, daß in diesem Buche nicht nur eine einzige Methode ausführlich geschildert ist, welche der Verfasser etwa für die beste halten möchte, sondern daß vielmehr sämmtliche ihm bekannt gewordene Methoden mehr oder weniger ausführlich angeführt sind, ebenso wie die in

der Literatur schon früher veröffentlichten. Die während des Druckes hinzukommenden Neuigkeiten sollen am Schlusse des Werkes in einem Anhange zusammengestellt werden. Der Verfasser durfte sich nicht anmaßen, seine eigenen Ansichten als maßgebend hinzustellen und alles Andere auszuschließen, und dies wäre um so unpassender gewesen, als unter verschiedenen Verhältnissen ganz verschiedene Apparate und Verfahren nicht nur statthaft, sondern geradezu geboten sein können. Selbst die, freilich gekürzte, Beschreibung und Zeichnung von entschieden Veraltetem hat er nicht unterlassen zu dürfen geglaubt; denn sehr häufig findet sich in solchem eine Anregung zur Modification neuerer Einrichtungen, und man lernt zum mindesten deren Vervollkommnungen dadurch richtig würdigen. Aber der Verfasser glaubt bei dieser, auf den ersten Blick vielleicht zu buntscheckig und verwirrend erscheinenden Vollständigkeit doch einen Vorzug vor vielen in diesem Gebiete bisher gemachten Leistungen beanspruchen zu können: daß er nämlich nicht sein Material unverarbeitet und kritiklos, oder, was viel schlimmer ist, mit der schiefen Kritik des Stubengelehrten zusammengestellt, sondern es vom Gesichtspunkte der praktischen Erfahrung aus beleuchtet hat. Er hat sich ferner, ebenfalls im Gegensatze zu Früherem, redlich bemüht, ausfindig zu machen, was noch wirklich in den besseren Fabriken in Ausübung begriffen und was schon veraltet ist; im letzteren Falle auch, welches die Gründe zu seiner Abschaffung waren. Es ist nicht zu erwarten, daß ihm dieses in jeder Beziehung gelungen ist; manches hier als zweckmäßig Angeführte mag in vielen Fabriken schon durch bessere Einrichtungen ersetzt sein; es wird kaum eine größere Fabrik geben, welche nicht hier und da noch Zweckmäßigeres aufweisen kann, als es in diesem Buche geboten ist; aber der Verfasser glaubt kühn versichern zu können, daß ihm nichts *Wesentliches* entgangen ist, und daß, bei der großen Mannigfaltigkeit des Dargebotenen, auch der erfahrenste Fabrikant hier noch werthvolle Belehrung schöpfen kann. Ob sich der Verfasser in dieser Ueberzeugung irrt oder nicht, muß der Erfolg erweisen; ohne diese Ueberzeugung aber würde er nicht den Muth haben, mit seiner schon durch ihren Umfang anspruchsvoll erscheinenden Leistung vor dem Publicum zu erscheinen.

Für die Benutzung dieses Buches seien folgende Bemerkungen gemacht. Dasjenige, was schon veröffentlichten Beschreibungen entnommen ist, findet sich so gut wie durchgängig mit vollständiger Quellenangabe citirt; der Leser ist dadurch in Stand gesetzt, den Verfasser zu controliren, beziehungsweise weitere Belehrung für sich selbst zu suchen. Die (hier in weitem Umfange benutzten) englischen Patente sind fast stets mit dem Datum versehen, so daß der sich dafür Interessirende die Beschreibungen leicht aufsuchen kann. Was nicht mit Quellenangabe citirt ist, beruht auf eigener Erfahrung und Beobachtung des Verfassers, soweit es nicht längst bekanntes Gemeingut ist.

Von den analytischen Methoden sind hier nur diejenigen aufgenommen, welche sich für Gebrauch in Fabriken eignen, diese aber ausführlich beschrieben. Von den Gehalts- und anderen Tabellen sind in der Regel nur die neuesten und zuverlässigsten, diese aber vollständig wiedergegeben. Ein genaues alphabetisches Register am Schlusse des Buches wird seine Benutzung erleichtern.

Da dieses Werk nicht nur zum fortlaufenden Studium des Technologen, Fabrikanten oder Studirenden, sondern namentlich auch zum steten Nachschlagen im praktischen Fabrikgebrauche dienen soll, so kommen in seinem Texte sehr viele Verweisungen auf frühere oder spätere Stellen vor; größere Wiederholungen sind jedoch durchaus vermieden worden.

Sämmtliche Temperaturangaben sind, außer wo es ausdrücklich angegeben ist, als Grade des hunderttheiligen Thermometers zu verstehen. Die Maße und Gewichte sind fast durchaus auf das metrische System zurückgeführt, mit den bekannten Abkürzungen (t = Tonne von 1000 kg; kg = Kilogramm; g = Gramm; mg = Milligramm; m = Meter; cm = Centimeter; mm = Millimeter; cbm = Cubikmeter; ccm = Cubikcentimeter; l = Liter).

Was die Nomenclatur und die Formeln der chemischen Verbindungen betrifft, so mußte unbedingt für das jetzt fast allgemein herrschende und gelehrte System entschieden werden; durch eine dem Buche vorausgeschickte kurze Anleitung ist dafür gesorgt, daß die nur mit den älteren Ansichten Vertrauten die hier gebrauchten Formeln und Namen mit Leichtigkeit werden verstehen können [1]). Uebrigens ist absichtlich nicht die äußerste Consequenz in der bei uns Deutschen ohnehin gar nicht völlig feststehenden Nomenclatur durchgeführt, sondern es sind möglichst allgemein bekannte Benennungen vorgezogen worden. Wir sprechen allerdings in der Regel von Calciumcarbonat, aber bisweilen auch von kohlensaurem Kalk, und wir nennen die Verbindungen CO_2 und SO_2 Kohlensäure und schweflige Säure, statt des den meisten deutschen Chemikern fremdartig klingenden Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, um so mehr, als die Verbindungen CO_3H_2 und SO_3H_2 nur hypothetische sind. Das Nähere wird sich aus der unten folgenden Anleitung ergeben.

---

[1]) Diese Anleitung ist als jetzt wohl nicht mehr nöthig in der zweiten Auflage fortgelassen worden.

Zürich, im Mai 1878.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Daß die erste Ausgabe dieses Werkes ihren Zweck nicht verfehlt hat, wird mir nicht nur durch zahlreiche schriftliche und mündliche Kundgebungen freundlicher Anerkennung, sondern in noch weitaus willkommeneter Weise durch eine außerordentlich große Anzahl von zum Theil sehr ausführlichen Mittheilungen erwiesen, die ich seitdem von in der Praxis stehenden Chemikern und Fabrikdirectoren aus allen industriellen Weltgegenden empfangen habe. Mir und meinem Werke ist es dabei ganz ungemein zu statten gekommen, daß dieses Buch in seiner englischen (von mir selbst geschriebenen) Ausgabe in England und Amerika ebenso weit wie die deutsche Ausgabe in den deutsch redenden Ländern verbreitet ist; auch die durch Herrn Naville besorgte französische Ausgabe findet sich sehr allgemein in den Händen der Industriellen dieses Faches in Frankreich, Italien u. s. w. Aus allen diesen Ländern flossen mir zahlreiche Mittheilungen spontan zu, und war mir auch in allen genannten Ländern die Gelegenheit geboten, durch neue Besuche in Fabriken und durch briefliche Anfragen meine Kenntnisse zu erweitern.

Indem ich allen denen, die mich bei meinem Werke unterstützt haben, den besten Dank sage, hoffe ich ihnen gerade durch die vorliegende Neubearbeitung, zunächst des ersten Bandes, der ein für sich bestehendes Handbuch der Schwefelsäurefabrikation bildet, gezeigt zu haben, daß ich mich redlich bestrebt habe, jene Belehrungen für mich und Andere nützlich zu machen. Manche an mich gerichtete Anfragen oder selbst Widersprüche haben mich darauf gebracht, theils für mich, theils mit Hilfe meiner Schüler, ausgedehnte experimentelle Untersuchungen zu veranstalten, deren Ergebnisse dem vorliegenden Werke einverleibt sind.

Ich habe auch dieses Mal versucht, die im Vorworte zu der ersten Auflage hingestellten Aufgaben zu erfüllen. Aber die im Verlaufe der seitdem vergangenen 14 Jahre angesammelte Menge des neuen Stoffes ist so gewaltig, daß ich nicht umhin konnte, die gewissermaßen historischen Abschnitte, in denen jetzt nicht mehr im Gebrauche stehende Apparate und Verfahren beschrieben waren, stark zu verkürzen. Zweifellos kann man auch aus solchen

Dingen noch recht viel lernen, und Erfinder neuer Verfahren müssen sich recht sorgfältig nach dem umsehen, was schon früher in derselben Richtung geschehen ist. Aus diesem Grunde habe ich stets da, wo ich die in der ersten Auflage enthaltenen Beschreibungen ausgelassen oder stark verkürzt habe, hierauf hingewiesen, um diejenigen, welche an den früher gebräuchlichen Verfahren und Apparaten Interesse haben, darauf aufmerksam zu machen, in der ersten Auflage nachzusehen, die demnach selbst für die Besitzer der neuen Auflage noch erheblichen Werth behalten wird. Dies bezieht sich auch auf ältere Tabellen von specifischen Gewichten u. dergl. Mancher wird meinen, daß ich in diesen durch Raummangel erzwungenen Auslassungen schon zu weit gegangen sei; ein Anderer wird das Gegentheil behaupten; es Allen recht zu machen, ist natürlich nicht möglich. Aber alle werden mir wohl darin beistimmen, daß ich öfters längere Erörterungen oder Widerlegungen jetzt als ganz veraltet anzusehender Meinungen unterdrückt habe.

Trotz dieser Auslassungen, die etwa 100 Textseiten und einen großen Theil der Abbildungen ausmachen, ist dieser Band weit stärker als sein Vorgänger. Statt 611 Textseiten und 309 Abbildungen haben wir nun 832 Textseiten und 396 Abbildungen, wovon etwa 160 neu sind. Doch bedeutet das nicht, daß etwa eine entsprechende Menge neuen Stoffes einfach zu dem alten hinzugefügt worden ist. Im Gegentheil, Alles ist gründlich überarbeitet worden; kaum eine Seite steht hier so wie in der ersten Auflage; große Theile aller Capitel, zuweilen das Ganze, sind vollkommen neu geschrieben worden. Dies ist in Wirklichkeit keine zweite Auflage, sondern ein ganz neues Werk, für das die erste Auflage nur als Unterlage und Hauptquelle gedient hat. Ich glaube mich gar nicht deswegen entschuldigen zu sollen, daß ich zuweilen „Thatsachen" oder Anschauungen widersprochen habe, die in der ersten Auflage vorkommen, wenn eben meine eigenen Beobachtungen oder bessere Belehrung von außen her mich dazu zwangen. Um so mehr muß ich um Nachsicht für gewiß immer noch stehen gebliebene Irrthümer bitten.

Es sei hiermit noch besonders auf die Nachträge am Schlusse aufmerksam gemacht, die bis zum Abschlusse der zweiten Revision (October 1892) fortgeführt sind, und in denen einiges nicht Unwichtige enthalten ist.

Zürich, im November 1892.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniß.

Seite

Einleitung 1

Umfang der Soda-Industrie 1. Zweige derselben 2.

Erstes Capitel: **Geschichtliches und Allgemeines über Schwefelsäurefabrikation** 4

Geschichte der Schwefelsäurefabrikation 4

Allgemeine Principien der Schwefelsäurefabrikation 7

Verbrennung des Schwefels zu SO_2; Umwandlung in SO_4H_2 7. Eintheilung des Gegenstandes 8.

Zweites Capitel: **Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation** . . . 9

1. Schwefel 9

Geschichtliches 9. Eigenschaften 10. Vorkommen in der Natur 12. Sicilianische Schwefelgewinnung 12. Anderweitige Vorkommen 14. Darstellung aus Gasreinigungsmasse 16, aus Sodarückstand 17, aus Pyrit 17, aus anderen Quellen 19. Technische Analyse 19.

2. Pyrit oder Schwefelkies 20

Eigenschaften 20. Kupferkies 22.
Erste Anwendung 22. Kupferhaltige Pyrite 24.
Vorkommen 24, in Deutschland 25, Oesterreich 26, Ungarn 27, Steiermark 27, Schweiz 27, England und Irland 28, Coal brasses 29, Belgien 31, Frankreich 31, Italien 33, Schweden 34, Norwegen 35, Spanien und Portugal 35, Amerika 39. Förderung und Verbrauch auf der ganzen Erde 40. Preise in Liverpool 41. Werthverhältniß geringhaltiger und reicher Kiese 41.
Analyse des Schwefelkieses 42. Probenziehen 42. Aufschließung mit Säuren 42. Fällung mit Chlorbarium 43. Trockene Aufschließung nach Fresenius 45, nach Anderen 46. Entfernung des Eisens nach Lunge 46. Bestimmung der Schwefelsäure durch Filtration 48. Bestimmung des nutzbaren Schwefels 49. Bestimmung der anderweitigen Bestandtheile 52, des Arsens 53.

3. Andere Schwefelmetalle 54

Hüttenrauch 54. Betrag der Säuredämpfe 55.
Zinkblende 55. Kupferkies 56. Bleiglanz 57. Kupferstein 57. Bleistein 58.

4. Nebenproducte von anderen Fabrikationen 58

Gasschwefel 58. Schwefelwasserstoff 61.

Seite

5. Chilisalpeter 61

Eigenschaften des Natriumnitrats 62. Löslichkeit 62. Gewinnung 63. Analysen 64. Untersuchung 65. Nitrometer 65. Kalisalpeter 66. Statistisches 66. Ausschütten aus den Säcken 68.

6. Salpetersäure 68

Eigenschaften 68. Einfluß der Temperatur auf das Volumgewicht 68. Einfluß der Untersalpetersäure auf dasselbe 69. Gehaltstabelle für verschiedene specifische Gewichte 70. Fabrikation 74. Retorten 74. Condensation 78. Kitt 78. Material für Gefäße rc. 78. Kühlapparate 79. Verdichtung der letzten Gase 79, durch Koksthürme 80. System von Rohrmann 81, von Guttmann 82.

Raffiniren (Bleichen) der Salpetersäure 85. System von Hirsch 85, der chemischen Fabrik Griesheim 85.

Verunreinigungen der Salpetersäure 86.

Kostenberechnung für Salpetersäure 86.

Abfallsäure von Anilin und Dynamit rc. 87. Bisulfat 87.

Drittes Capitel: **Eigenschaften und Analyse der technisch angewendeten Oxyde und Säuren des Schwefels** 88

Schwefeldioxyd (schweflige Säure) 88

Eigenschaften 88. Entstehung 89. Löslichkeit 90. Salze 91. Zersetzungen 91.

Schädliche Wirkungen der schwefligen Säure (des Hüttenrauches) 91.

Analyse der schwefligen Säure 95. Auffindung 95. Bestimmung 96.

Anwendungen 97

Schwefesäureanhydrid (wasserfreie Schwefelsäure) 98

Pyroschwefelsäure 99

Schwefelsäure 100

Natürliches Vorkommen 100.

Schwefelsäuremonohydrat 101. Bildung der Schwefelsäure 102. Stärkstes Vitriolöl 102. Englische Schwefelsäure 103.

Aräometer von Baumé 103. Tabelle dafür 104. Tabelle für Twaddell's Aräometer 105. Fleischer's Densimeter 106.

Gehalt von verdünnter Schwefelsäure; ältere Tabellen 106. Tabelle der specifischen Gewichte von Schwefelsäuren von Lunge und Isler 107. Temperaturcorrection 112. Hydrate der Schwefelsäure 112. Einfluß der Verunreinigungen auf das specifische Gewicht der Schwefelsäure 113 (schweflige Säure, Stickstoffsäuren, Arsen, Blei). Tabelle von Anthon über Mischungen von Schwefelsäure und Wasser 116. Temperaturerhöhung beim Mischen mit Wasser 117. Wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure 118. Schmelzpunkte von Schwefelsäuren 119. Siedepunkte 120. Spannung des Wasserdampfes in Schwefelsäuren 121. (Tabelle von Sorel 122, von Regnault 123.) Specifische Wärme 123.

Zersetzungen der Schwefelsäure 124. Salze 125. Wirkung auf Metalle: Platina 125, Gußeisen 126, Schmiedeeisen 129, Blei 129.

Verhalten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gegen Oxyde des Stickstoffs 132. Stickoxyd 133. Salpetrige Säure 133. Kammerkrystalle (Nitrosylschwefelsäure) 134. Wirkung von NO auf SO_2 mit oder ohne O 136. Wirkung des Wassers auf Kammerkrystalle 137. Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) 138. Spannung der salpetrigen Säure in Schwefelsäure von verschiedener Stärke und Temperatur 142. (Tabellen 143.) Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu SO_2 141, zu Koks 148.

Seite

Analyse der Schwefelsäure 149. Erkennung 149. Bestimmung 150. Volumetrisch (Acidimetrie) 150. Indicatoren 150. Freie Schwefelsäure neben Sulfaten 152. Normalsäure 153. Erkennung der Verunreinigungen der Schwefelsäure 155. Quantitative Bestimmung in Schwefelsäure von Eisen und Arsen 157, von Oxyden des Stickstoffs 158. Methode von Pelouze 159. Titerstellung von Chamäleon 160. Verschiedene Methoden 162. Bestimmung der salpetrigen Säure mit Chamäleon 163. Tabelle dafür 165. Bestimmung des Gesammtstickstoffs durch das Nitrometer 167. Tabelle dafür 170. Gasvolumeter 171.

Viertes Capitel: **Die Erzeugung der schwefligen Säure** 174

A. Verbrennung von Rohschwefel 174

Alte Schwefelöfen 174. Arbeit damit 175. Verbesserte Oefen 176. Ofen von Stahl 180, von Blair 182, von Glover 184, von Hemptinne 186, von Maynard 189, von Körting 189. Rückstände 189. Abkühlung der Gase 189.

B. Erzeugung von schwefliger Säure aus Schwefelkiesen 190

1. Zerkleinerung des Schwefelkieses 190

Steinbrechmaschinen 191.

2. Stückkiesöfen 194

Rösten in Haufen oder Stadeln 195. Aelteste Schachtöfen 195. Freiberger Kilns für Rohstein 196. Freiberger Röstöfen 197. Englische Oefen 199. Gascanal 200. Roste 200. Helbig's Rost 201. Ausräumen der Abbrände 203. Verhütung des Ausblasens von Gas dabei 204. Regeln für Bau der Oefen 205. Dimensionen der Oefen 205. Rostfläche 206. Combination mehrerer Oefen zu Gruppen 206. Benutzung der Abhitze 207. Einführung der Salpetermischung 208. Zeichnungen der englischen Oefen 208.

Betrieb der Stückkiesöfen 211. Schwefel in den Abbränden 212. Luftzufuhr 216. Schlacken (Sauen) 216. Regulirung des Zuges 218. Arbeit an den Oefen 219. Hitze der Oefen 220. Feuchtigkeit 222. Beschickungsmenge 222.

3. Oefen für Feinkies 223

Beschickung von Feinkies in Stückkiesöfen 223. Anmachen mit Thon zu Klütten 224.

a) Verbrennung von Feinkies mit Hilfe von Kohlenfeuerung 225.

b) Brennen von Feinkies durch die Hitze von Stückkiesöfen (Olivier und Perret, Mc Culloch, Hasenclever) 225.

c) Verbrennung von Feinkies ohne äußere Erhitzung 226. Mahlen mit Wasser und Formen zu Stücken 226. Gerstenhöfer's Schüttofen 227. Malétra's Etagenofen 232. Schaffner's Etagenofen 234. Arbeit im Etagenofen 236. Andere Formen von Etagenöfen 238. Macdougall's Ofen 239. Andere Oefen 242. Spence's Ofen 242. Andere Oefen 246. Walter's Graupenofen 247. Verbindung von Stückkies- und Staubkiesöfen in einer Batterie 247.

4. Oefen zum Rösten von Blende 247

Aeltere Versuche zur Verwerthung der Blenderöstgase 248. Hasenclever und Helbig's Ofen 248. Eichhorn und Liebig's Ofen 251. Rhenaniaofen 252. Mechanische Blenderöstöfen 253.

5. Oefen für Abröstung von Gasreinigungsmasse 253

Seite

6. Oefen für Verbrennung von Schwefelwasserstoff 254

7. Verfahren zur Absorption von schwefliger Säure aus Hüttenrauch, Feuergasen ꝛc. 256

Schweflige Säure in gewöhnlichen Feuergasen 256. Verwerthung der SO_2 von der Glasfabrikation 257. Behandlung von Hüttenrauch durch Wasser 257, durch Schwefelsäure 258, durch Kalk 258, durch Magnesia 259, durch Metalloxyde und Metalle (besonders Kupfer) 260, durch Sulfide 261, durch Holzkohle 262, durch glühende Kohlen 262.

Darstellung von Schwefeldioxyd in reinem Zustande 262. Verfahren von Hänisch und Schröder 263. Versendung von flüssigem Schwefeldioxyd 267.

C. Leitungscanäle von den Kiesbrennern zum Gloverthurm . . . 268

Röhren 268. Abkühlung 269. Verwerthung der Wärme nach Albert 269. Flugstaub 270. Verdichtungsvorrichtungen dafür 272.

Fünftes Capitel: **Die Röstgase** 274

Zusammensetzung der Gase bei Verbrennung von Schwefel 274. Berechnung der Zugkraft 276. Nöthige Luftmenge 279. Regulirung derselben 281.

Zusammensetzung der Gase bei Verbrennung von Schwefelkies 282. Zugkraft 285. Bemerkungen 286. Röstgas von Zinkblende 287.

Bildung von Schwefelsäureanhydrid im Pyritofen 288. Sonstige Ursachen zur Verminderung des SO_2-Gehaltes 292. Wirkliche Ergebnisse der Praxis bei Schwefelkies 293, bei anderen Erzen 294.

Vergleichung des Rohschwefels und Schwefelkieses (bezw. der Blende) als Material für die Schwefelsäurefabrikation 294.

Quantitative Bestimmung von Schwefligsäure im Röstgas 296. Reich'sche Methode 296. Lunge's Methode zur Bestimmung der Gesammtsäuren 300.

Bestimmung des Sauerstoffs in Röst- und Kammergasen 302.

Bestimmung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs in Gasgemengen 304.

Sechstes Capitel: **Die Construction der Bleikammern** 305

Nothwendigkeit großer Räume 305. Versuche mit anderen Materialien als Blei 306.

Fundamentirung der Bleikammern 307. Pfeiler 308. Schwellen 311. Kammergebälk 312. Blei für Kammern: Stärke 314. Qualität 315. Bleilöthen 315. Errichtung der Kammern 318. Laschen 319. Kammerdecke 322. Boden (Schiff) 325. Bedachung 326.

Erneuerung der Kammern 327. Abnutzung 328. Bleischwamm 329. Größe und Form der Kammern 330. Kammersysteme 332. Glaswände in Kammern 333. Vor- und Nachkammern 335. Art der Verbindung verschiedener Kammern 337.

Cubikinhalt der Kammern 338.

Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes 342. Anwendung von Sauerstoff 342. Condensationsflächen 343. System von Ward 343, von Gossage 344, von Verstraet 345, von Lardani und Susini 345, von Richters 345, von Thyß 345, von Walter und Boeing 347, von Sorel 347, von Lunge 347. (Principien 347. „Plattenthurm" 351.) Andere Verfahren 356.

Hilfsapparate 356

Abflußvorrichtungen für Säure 356. Heber 357. Ventile 359. Säuretische (Tropfensammler) 359. Mannlöcher, Glocken 361. Probeziehen 361.

Seite

Thermometer 361. Probestöpsel 361. Messen des Säurestandes 362. Glasfenster (Laternen) 362.

Apparate zur Einführung der Salpetersäure 363. Vergleichung von gasförmiger und flüssiger Säure 363. Einführung im gasförmigen Zustande 366. Töpfe 366. Feste Apparate 367. Einführung im flüssigen Zustande 368. Mariotte'sche Flaschen 368. Tambours 370. Cascaden 371. Einführung durch den Gloverthurm 372, durch Zerstäuber nach Liebig 372, nach Stroof 374. Aufbewahrung der Salpetersäure 375. Einführung von wässeriger Lösung von Natronsalpeter 376. Speisung mit salpetrigen Gasen als Nebenproduct 377.

Wasserdampf für die Kammern 379. Spannung im Dampfkessel 379. Benutzung des Abdampfes von Maschinen 379. Registrirmanometer 380. Dampfleitungen 380. Hähne 381. Selbstthätige Dampfregulatoren 381. Zahl und Stellung der Ausströmungen 381. Gesammtmenge des nöthigen Dampfes 383. Speisung mit staubförmig vertheiltem Wasser nach Sprengel 384, in der chemischen Fabrik Griesheim 385. Condensation des Dampfes zu Wasser in der Kammer 385. Nachtheile der Speisung mit Wasserstaub 386. Injectoren von Benker und Körting 387.

Hervorbringung des Zuges in den Kammern 387. Abzugsröhren 387. Injectoren 388. Ventilatoren 388. Schornstein 389. Directe Einführung von Luft in Kammern 390. Gloverthurm als Kamin 390. Regulirung des Zuges 391. Automatische Regulatoren 393. Zugmesser (Anemometer) 395. Fletcher's Anemometer 395. Tabellen dafür 398. Swan's Anemometer 403. Verschiedene Anemometer 404. Differentialanemometer 406. Berechnung des Volumens von Kammergasen auf höhere Temperatur und Feuchtigkeit bei verschiedener Stärke der Säure 408.

Siebentes Capitel: **Der Betrieb der Bleikammern** 409

Inbetriebsetzung der Kammern 409. Unterbrechung des Betriebes 410.

Zufuhr von Luft (Zug) 411. Allgemeine Regeln 412. Verhalten des Gloverthurmes 413. Regulirung für atmosphärische Schwankungen 414.

Zufuhr von Wasser-(Dampf) 414. Stärke der Säure 415. Gründe für schwächere Kammersäure 416. Arbeit mit starker Säure der ersten Kammer 417. Stärke der Tropfsäuren 418. Folgen von zu großer Dampfzufuhr 419, von zu geringer Dampfzufuhr 420. Allgemeine Regeln bei Beobachtung der Stärke der Tropfsäuren 421.

Zufuhr von Salpeter 422, bei Kammern ohne Gay-Lussacthurm 422, bei solchen mit diesem 423. Beobachtung der Kammerfarbe 424. Prüfung auf Salpeter in den Gasen 424, in den Tropf- und Bodensäuren 425. Schlüsse daraus 426. Vermehrung der Salpeterzufuhr 428. Regulirung des Gesammtvorrathes der Kammern an Salpeter 429.

Temperatur der Kammern 430. Untere Grenze 431. Obere Grenze 432. Beeinflussung der Temperatur durch verschiedene Ursachen 432. Untersuchungen von Lunge und Naef 433, von Eschellmann 436, von Sorel 438.

Tiefe der Säureschicht 439. Schlußbemerkung 439.

Vertheilung der Gase und Verhältniß der Bildung der Säure in den verschiedenen Theilen des Bleikammersystems 440. Wirkung des Anpralls 441. Untersuchungen von Naef, Mactear, Crowder &c. 444, von Lunge und Naef 444. Art der in den Kammern vorhandenen Stickstoffoxyde 444. Vertheilung der Gase und Fortschritt des Kammerprocesses 446. Weg der Gase in den Kammern 449. Rolle der Kohlensäure in den Kammern 450.

Seite

Untersuchung der Austrittsgase aus den Bleikammern 451. Vorschriften in England 451. Apparat von Mactear 452, von Strype 453. Vorschriften des englischen Sodafabrikantenvereins 456. Gestalt der Absorptionsgefäße 458. Bestimmung des Stickoxyds 458. Formel für Berechnung des Sauerstoffs im Austrittsgase 460.

Achtes Capitel: **Die Wiedergewinnung der Salpetergase** 461

Verhalten der Stickstoffoxyde zu Schwefelsäure 468. Vorschlag von Gay-Lussac 461. Ergänzung derselben durch Glover 462.

Allgemeines über den Gay-Lussacthurm 463. Dimensionen 465. Fundamente 466. Gerüst 467. Bleimantel 467. Füllung mit Koks 468. Beschreibung des Freiberger Thurmes 470.

Vertheilung der Säure 473 Reactionsräder 474. Unbewegliche Vertheiler 476. Regulirung des Zuflusses 479. Mariotte's Gefäß 479. Vacuumretorten 480. Balancierapparat 481. Säurehahn von March 483. Regulirungskasten mit Ueberläufer 483. Centrale Säurevertheilung in Griesheim 484.

Apparate zur Säurehebung 485. Druckkessel 486. Ventil dafür 490. Ueberspritzvorrichtuug 492. Pulsometer 493.

Andere Salpeterwiedergewinnungsapparate 497. Plattenthurm 498.

Arbeit mit dem Absorptionsthurm 499. Kühlapparate für Säure 500. Menge der Säure für den Gay-Lussacthurm 503. Nitrose 504. Gehalt an Salpetersäure 505. Fehlerhafte Beschaffenheit bei schlechtem Zuge 506. Säuregehalt der Austrittsgase 507. Behandlung der Austrittsgase aus dem Gay-Lussacthurm 508. Andere Methoden zur Wiedergewinnung des Salpeters 508.

Denitrirung der Nitrose 509. Etagenapparat 510. Gay-Lussac's Apparat 511. Verdünnung mit Wasser und Dampf 512. Kochtrommel 512. Kochtöpfe 516. Kosten der Denitrirung darin 517.

Gloverthurm 517. Geschichte 517. Widerlegung der Einwürfe dagegen 517. Functionen 522. Beschreibung eines ausgeführten Thurmes 524. Fütterung 527. Runde Gloverthürme 529. Füllung mit Ziegeln, Cylindern rc. 530. Anwendung von Lunge-Rohrmann'schen Platten 531. Eintrittsrohr für das Gas 532. Ablaufschnauze 533. Säurevertheilung 534. Cubikinhalt 535. Andere Einrichtungen 535. Arbeit mit dem Gloverthurm 536. Speisung desselben 537. Temperatur der Säure und des Gases 538. Gloverthurm für Rohschwefelöfen 540. Andere Functionen des Gloverthurmes 541. Concentration der Säure 542. Neubildung von Schwefelsäure im Gloverthurm 543. Verunreinigungen der Gloverthurmsäure 546. Anhäufung von Flugstaub 546. Verwendung von Nitrirsäuren 546. Ersatz für Gloverthürme 547.

Neuntes Capitel: **Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses in der Bleikammer** 548

Allgemeines 548. Theorie von Clément und Désormes 548, von Davy 549, von Berzelius 549, von Peligot 551, von Weber 551, von Winkler 554. Frühere Ansichten von Lunge 554. Neuere Beobachtungen 555. Theorie von Raschig 557. Neuere Theorie von Lunge 558, von Sorel 563.

Unregelmäßiger Betrieb 567. Auftreten von Untersalpetersäure 567. Mangel an Salpeter 568. Bildung von Stickoxydul 568. Quellen der Salpeterverluste 569.

Zeit des Verweilens der Gase in den Kammern 571.

Seite

Zehntes Capitel: **Reinigung der Schwefelsäure** 572

Verunreinigungen der Schwefelsäure 572. Mechanische Klärung 573. Arsengehalt 573. Reinigungsmethoden 575. Destillation 576. Entfernung als Arsenchlorür 576. Fällung als Schwefelarsen auf verschiedenen Wegen 577, durch Schwefelwasserstoffgas 579. Freiberger Apparat dafür 580. Andere Verfahren 586.

Reinigung der Säure von Stickstoffverbindungen 587.

Darstellung von völlig reiner Schwefelsäure 589.

Elftes Capitel: **Die Concentration der Schwefelsäure** 591

Allgemeines 591. Concentration auf 60° B.:

1. Bleipfannen mit Oberfeuerung 593. 2. Bleipfannen mit Unterfeuerung 598. 3. Bleipfannen mit Feuerung durch abgehende Hitze 604. 4. Pfannen mit Heizung durch Wasserdampf 608. Concentration auf 60° in Platinschalen 611.

Die letzte Concentration der Schwefelsäure 612. Allgemeines 612. Darstellung in gewöhnlicher 66grädiger („englischer") Schwefelsäure 614. Aeltere Verfahren 614. Concentration in Glasretorten 617. Anlage in Mühlheim 620. Continuirliche Methode 622. Andere Methoden 625. Kosten 626.

Concentration in Porcellanschalen 627.

Concentration in Platingefäßen 630. Aeltere Formen 630. System von Prentice 634, von Delplace 636. Pariser Platinblasen 640. Gasfeuerung für Platinblasen von Liegel 645.

Platinschalen mit Bleihut nach Faure und Keßler 648.

Andere Formen von Platinblasen 657. Kalbfleisch 657. Herreshoff 660.

Verlust an Platin 660. Goldüberzug nach Heräus 662. Vergoldete Kupferblasen 664. Absätze in Platinblasen 664. Preis des Platins 665.

Concentration in Eisen. Emaillirtes Eisen 666. Gußeisen 666. Verbindung von Platin und Eisen nach Scheurer-Kestner 667. Gußeisenpfannen mit gekühltem Bleihut 668. Combination von Gußeisen- und Porcellanpfannen 669, von Platin- und Gußeisenpfannen mit Platinhut nach Scheurer-Kestner 669. System von mehreren Gußeisenschalen 670. Verschiedene Methoden für Gußeisen 672.

Anderweitige Concentrationsverfahren. Durch heißen Luftstrom 673. L. Keßler's Apparat 675. De Hemptinne's Apparate 680.

Schwefelsäuremonohydrat 680. Grund der Darstellung 680. Lunge's Gefrierverfahren 681.

Versendung der Schwefelsäure in Glasballons 684. Verpackung derselben 684. Entleerung 685. Schattenseiten der Ballons 686. Kesselwagen 687. Canalboote 687. Anwendung von Kieselguhr ꝛc. 688.

Zwölftes Capitel: **Anordnung der Apparate einer Schwefelsäurefabrik** 689

Allgemeines 689. Beste Anordnung 690. Erklärung des Planes 692.

Dreizehntes Capitel: **Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation** . . 694

Grundlagen der Berechnung 694. Verbrauch an Natronsalpeter 696. Ausbringen an Schwefelsäure 698. Verluste beim Betriebe 702. Kostenaufstellungen 703. Anlagekosten 708. Kosten in England und Amerika 709.

Vierzehntes Capitel: **Nebenproducte der Schwefelsäurefabrikation** . . . 710

Seite

Verwendungen von nicht kupferigen Kiesabbränden 710. Darstellung von Eisen daraus 711. Ferrisulfat 713. Zink 713. Thallium 715. Selen 718.

Gewinnung von Kupfer aus Pyritabbränden 720. Aeltere Methoden der nassen Extraction 721. Zusammensetzung der Abbrände 722. Mahlen und Mischen mit Salz 725. Flammenöfen mit Gasfeuerung 726. Muffelöfen 727. Combinirte Oefen 730. Mechanischer Röstofen 731. Betrieb der chlorirenden Röstung 734. Röstgut 737. Condensation der Röstgase 740. Auslaugen des Röstgutes 741. Behandlung von bleihaltigen Abbränden 743. Zusammensetzung der Laugen 743. Fällung des Kupfers 746. Schwammförmiges Eisen 747. Cementkupfer, Zusammensetzung 754. Verarbeitung auf Handelskupfer 755. Gewinnung des Silbers nach Claudet 756, nach Mayer 758, nach Gibb 758. Andere Methoden 760. Verwerthung des Natriumsulfats, Eisens u. s. w. aus den Kupferlaugen 761. Andere Kupferextractionsverfahren 764. Allgemeines 765.

Fünfzehntes Capitel: **Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (sächsisches oder Nordhäuser Vitriolöl, Oleum) und des Anhydrids** . . . 765

Allgemeines 769.

Die Fabrikation des rauchenden Vitriolöls aus Vitriolstein 766. Vitriolschiefer 766. Zusammensetzung 768. Verarbeitung auf Vitriolstein 769. Destillation desselben 770. Caput mortuum 771. Oleumöfen 772. Zusammensetzung von Vitriolstein und Caput mortuum 773. Verbesserung der Destillation durch Anwendung eines Vacuums 774. Feste Schwefelsäure 775.

Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid und rauchendem Vitriolöl aus künstlich dargestellten Sulfaten 775. Ferrisulfat 776. Magnesiumsulfat 777. Natriumpyrosulfat 777. Verfahren von Wolters 778. Darstellung von Pyrosulfaten 779.

Schwefelsäureanhydrid aus Schwefelkiesröstgasen 780.

Entwässerung der Schwefelsäure durch Phosphorsäure 780.

Synthese aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff 780. Katalytische Wirkungen 780. Aeltere Versuche 781. Cl. Winkler's Untersuchungen 782. Platinasbest 783. Spaltung der Schwefelsäure in SO_2, O und H_2O 784. Wiederverbindung zu SO_3 785. Neuere Mittheilungen 786. Anwendung von Pyritofengasen 788, von Sulfaten 789, von reinem Schwefeldioxyd 789, von reinem Sauerstoff 790, von theerigen Abfallsäuren 791, von SO_3 haltigen Abfallsäuren 791. Besonders wirksame Contactsubstanzen 791.

SO_3 aus SO_4H_2 durch Elektricität 793.

Analyse von rauchender Schwefelsäure 793. Kugelhahnpipette 795. Probeziehen 796. Umrechnungen 797. Tabelle von Gnehm 798. Specifische Gewichte von rauchender Schwefelsäure nach Winkler 799, nach Messel 800.

Sechzehntes Capitel: **Anderweitige Methoden der Schwefelsäuredarstellung** . . . 800

I. Oxydation der schwefligen Säure mit salpetriger Säure ohne Bleikammern 800.

II. Methoden mit Umgehung der Salpetersäure 802, durch Contactwirkung 803. Kupfersulfat 803.

III. Schwefelsäure aus Sulfaten 804, aus Gyps 804.

Seite

1. Entwickelung von SO_2 aus Gyps 805. 2. H_2S aus Gyps 806. 3. Schwefelsäure direct aus Gyps 806.
IV. Durch chlorirende Röstung von Pyriten 806.
V. Durch Elektricität 807.

Siebzehntes Capitel: **Anwendungen der Schwefelsäure und Statistik** . . 807

Anwendungen 807. Statistisches 808.

Nachträge 812

Gewinnung des Schwefels in Sicilien 812. Rösten von Erzen unter Bildung von Schwefel 813. Förderung und Einfuhr von Schwefelkies in Deutschland 813, in Frankreich 813, in Norwegen 814. Analyse von Schwefelkies 814, von Abbränden 814. Bestimmung von Zink in Kies und Abbränden 815. Hüttenrauch 815. Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Schwefelsäurefabrikation 816. Statistik des Chilisalpeters 816. Zersetzung des Natriumnitrates durch Schwefelsäure 816. Rauchende Salpetersäure 816. Concentration von Salpetersäure 817. Guttmann's Condensationssystem 817.
Wirkung der Schwefelsäure auf Blei 817.
Schwefelbrenner 820. Röststäbe für Schwefelkiesöfen 820.
Kammersystem von Delplace 820. Verringerung des Kammerraumes nach Burgemeister 821, durch Plattenthürme 821. Einführung der Salpetersäure in die Kammern 822.
Verunreinigungen der Schwefelsäure 822. Zusammensetzung der Absätze aus Platinblasen 822.

Alphabetisches Sachregister 823

Einleitung.

Die „Sodaindustrie“ im weiteren Sinne umfaßt nicht nur die Fabrikation der Soda selbst in allen ihren technischen Formen, sondern auch diejenige der Materialien, welche einerseits als Ausgangsproducte, andererseits als Zwischen- und Nebenproducte bei der eigentlichen Darstellung der Soda auftreten. Dies begreift in sich die Schwefelsäure, das Glaubersalz (Sulfat), die Salzsäure, den Chlorkalk, das chlorsaure Kali ꝛc.

Die technischen Umwälzungen der letzten Jahre, unter denen die Entwickelung des Ammoniaksodaverfahrens obenan steht, haben allerdings das früher bestandene Verhältniß dieser Materialien zu einander erheblich verändert. Für die Ammoniaksoda fallen sämmtliche eben genannte Ausgangs- und Nebenproducte (letztere wenigstens heute noch) außer Betracht, und bei der Leblancsoda sind die „Nebenproducte“ ihres untergeordneten Charakters längst entkleidet und zu Hauptsachen geworden.

Wir umfassen hier also unter dem Sammelnamen „Sodaindustrie“, welcher einfach der Kürze wegen beibehalten worden ist, die Beschreibung der technischen Darstellung aller der genannten Körper, gleichgiltig, ob diese Darstellung (wie es übrigens in sehr vielen Fällen wirklich geschieht) in einem und demselben Fabrikscomplex vereinigt ist oder nicht. Wir rechnen also dahin auch solche Fabriken, welche die Reihe der Processe nicht ganz vollenden, und z. B. schon bei dem Glaubersalz oder gar bei der Schwefelsäure selbst aufhören, da ja die meisten Fabriken, welche diese Materialien weiter verarbeiten, auch als Verkäufer derselben auftreten, und man mithin keine scharfe Trennung in dieser Beziehung einführen kann.

In dieser weiteren Auffassung sind die Producte der Sodaindustrie nothwendige Stoffe für viele metallurgische Processe, für die Fabrikation der künstlichen Dünger, der Seife, der Fett- und Mineralölindustrie, des Glases, des Papieres, vieler anorganischer und organischer Farbstoffe, namentlich so gut wie sämmtlicher künstlicher Theerfarben, und sogar vieler Nahrungsgewerbe, also überhaupt fast aller wichtigeren Zweige der chemischen Industrie. Man kann mithin sagen, daß die Schwefelsäure- und Sodafabrikation das Fundament ist, auf welchem die ganze chemische Industrie unserer Zeit überhaupt aufgebaut ist, und daß eine solche sich in keinem Lande irgend lebhafter entwickeln kann, welches nicht zunächst eine blühende Sodaindustrie besitzt, oder wenigstens für den

Bezug der Erzeugnisse der letzteren ganz speciell günstig gelegen ist. Eine wie wichtige Rolle demnach die Sodaindustrie in ihrer weiteren Auffassung für die Civilisation der ganzen Menschheit spielt, liegt offen am Tage, obwohl es auf der anderen Seite viel zu weit gegangen heißt, wenn man, wie das auch mitunter geschehen ist, die Civilisation eines Landes überhaupt nach der Entwickelung gerade dieser Industrie bemessen will.

Da die Sodaindustrie in dieser weiteren Auffassung in Bezug auf die Masse der bewältigten Rohstoffe und der erzeugten Producte alle übrigen chemischen Fabrikationen übertrifft, und früher, ehe die Theerfarbenfabrikation ihre ungeheure Entwickelung gewonnen hatte, die Fabriken unseres Industriezweiges schon in ihrem äußeren Umfange vor allen anderen chemischen Fabriken hervorragten, so wurde und wird noch heute öfters diese Industrie specifisch als „chemische Großindustrie" bezeichnet.

Früher war, wie oben gesagt, die Sodaindustrie in allen ihren Zweigen innigst mit der großen, vor gerade 100 Jahren gemachten Erfindung Leblanc's verwachsen, und obwohl das Ammoniakverfahren schon vor beinahe 20 Jahren seinen Erfolg vollauf bewährt hatte, so wurde doch noch vor einem Dutzend Jahren die weitaus größte Menge aller Soda nach Leblanc dargestellt. Hierbei sind die verschiedenen, zu diesem Complex gehörigen Zweige in dem Grade von einander abhängig, daß nur unter besonderen örtlichen Verhältnissen einer oder der andere derselben ausgelassen werden kann.

Früher war dies noch mehr als jetzt der Fall, wo der Mitbewerb des Ammoniaks einige der Vorbedingungen ganz umgestaltet hat, so daß es z. B. öfters nicht mehr lohnend ist, das Natriumsulfat in Soda umzuwandeln. Daher bleiben jetzt immer mehr Fabriken bei der Darstellung der Schwefelsäure stehen, während andere noch einen Schritt weiter gehen, nämlich Sulfat und Chlorproducte erzeugen; nur ein Theil geht noch weiter, bis zur Darstellung der eigentlichen Sodaproducte.

Allerdings ist die Fabrikation der Schwefelsäure eine großartige, für sich bestehende Industrie. Außerordentlich große Mengen derselben werden zur Erzeugung von künstlichen Düngemitteln gebraucht, und jede bedeutende Düngerfabrik muß ihre eigene Schwefelsäure machen. Manche Fabriken ersten Ranges von schwefelsaurem Ammoniak oder von Theerproducten stellen die für ihre Processe benöthigte Schwefelsäure, ganz wie die Leblancsodafabriken, selbst dar, und bringen gar nichts in Verkauf. Viele Fabriken erzeugen dagegen Schwefelsäure nicht oder nicht ausschließlich für eigenen Verbrauch, sondern für den Verkauf. Seitdem man gelernt hat, diese Säure nicht mehr in Glasflaschen, sondern in eisernen Kesselwagen zu transportiren, kann sie auf viel größere Entfernung als früher mit mäßigen Kosten befördert werden.

Da die Schwefelsäure meist aus Pyrit dargestellt wird, so ist ihre Fabrikation an vielen Orten mit der Darstellung von Kupfer aus den Abbränden verbunden, wobei Eisenoxyd, Silber etc. als Nebenproducte abfallen.

Eine sehr große (früher die weitaus größte) Menge von Schwefelsäure wird am Orte ihrer Erzeugung selbst zur Darstellung von Sulfat, Natrium- oder Kaliumsulfat verarbeitet, wobei Salzsäure als nothwendiges zweites Product auf-

tritt. Zuweilen wird allerdings Sulfat ohne vorherige Darstellung von Schwefelsäure direct aus den Rohmaterialien erzeugt (Hargreaves' Verfahren), oder sonst als Nebenproduct erhalten (wie in der Staßfurter Industrie). Eine erhebliche Menge von Sulfat wird als solches in der Glasfabrikation verbraucht, aber eine weitaus größere geht in den Leblanc'schen Sodaproceß ein, und liefert dann als Endproducte calcinirte, krystallisirte oder kaustische Soda, womit die Reihe der Operationen nach dieser Richtung hin zu einem Schlusse kommt.

Die Salzsäure wird vielfach als solche verkauft; doch ist ihr Transport umständlicher als derjenige der Schwefelsäure, da man sie nicht in metallenen Gefäßen aufbewahren kann. Die größte Menge derselben wird sofort, zuweilen sogar ohne Verdichtung zu flüssiger Säure, in Chlor umgewandelt, welches Gas dann unmittelbar darauf zur Fabrikation von Chlorkalk, chlorsaurem Kali oder (seltener) anderen Producten dient. Die Zeiten, wo die Salzsäure nur verdichtet wurde, um den Anforderungen der zum Schutze der Gesundheit und der Pflanzenwelt gegen Luftverunreinigung erlassenen Gesetze zu genügen, und wo man sie dann in den nächsten Wasserlauf gehen ließ, sind vorbei; heute ist bei der Zersetzung von Kochsalz durch Schwefelsäure die Salzsäure nicht nur Hauptproduct, sondern der die Rentabilität in erster Linie beeinflussende Factor geworden.

In neuester Zeit sind die Bedingungen des Leblancverfahrens wiederum verändert worden, indem die Aufgabe der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen vollständiger als früher gelöst worden ist. Dieses Verfahren stellt jetzt einen Cyclus her, in welchen auf der einen Seite Kochsalz und Kohle eintreten, aus dem auf der anderen Seite Soda und Chlor austreten, während Schwefel und zuweilen selbst Kalk immer von Neuem Dienste leisten, wie wir im zweiten Bande des Näheren sehen werden, wo auch die das Ammoniakverfahren betreffenden allgemeinen Bemerkungen gemacht werden sollen.

Erstes Capitel.

Geschichtliches und Allgemeines über Schwefelsäurefabrikation.

Geschichte der Schwefelsäurefabrikation.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schwefelsäure schon den Alten bekannt war (nach Rodwell, Birth of Chemistry); gewöhnlich schreibt man ihre erste, wenn auch unbestimmte Erwähnung dem Araber Geber zu, welcher von dem „spiritus“ spricht, der sich aus Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft besitze. Andere geben diese Ehre dem persischen Alchemisten Abu-Bekr-Alrhases, welcher im Jahre 940 gestorben sein soll. Vincentius von Beauvais (um 1250) deutet auf sie hin, und Albertus Magnus (1193 bis 1280) spricht von einem spiritus vitrioli Romani, der nur Schwefelsäure gewesen sein kann: auch sein „sulphur philosophorum“ ist dasselbe. Mit aller Bestimmtheit beschreibt Basilius Valentinus in seiner „Offenbarung der verborgenen Handgriffe“ ihre Bereitung aus calcinirtem Vitriol und Kiesel, und im „Triumphwagen des Antimonii“ diejenige durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter (Kopp, Gesch. d. Chem. 3, 303); er hielt jedoch beides für verschiedene Körper.

Gerhard Dornaeus (1570) beschrieb ihre Eigenschaften genau; Libavius (1595) erkannte die Identität der Säuren aus verschiedenen Darstellungsmethoden; dasselbe that auch Angelus Sala (1613), welcher die seit Basilius wieder in Vergessenheit gerathene Thatsache hervorhob, daß man durch Verbrennen von Schwefel in feuchten Gefäßen (natürlich bei überschüssiger Luft) Schwefelsäure erhalten könne; seitdem wurde sie auf diese Weise in den Apotheken dargestellt. Eine wesentliche Verbesserung, nämlich der Zusatz von etwas Salpeter, wurde 1666 von Nicolas Le Fèvre und Nicolas Lémery in Paris eingeführt. Dies hatte dann eine Art von fabrikmäßiger Bereitung der Schwefelsäure zur Folge, welche zuerst von Cornelius Drebbel nach England eingeführt worden sein soll; sicher ist nur, daß ein Quacksalber Namens Ward die Schwefelsäurefabrikation zuerst in Richmond bei London im Großen (nach damaligem Maßstabe) betrieben hat, wohl schon um 1740 (ich finde eine Angabe für 1736). Ward wendete große Glasgefäße (bis 300 Liter Inhalt) an, welche in zwei Reihen in Sandbädern lagen, und horizontal herausstehende Hälse

hatten; am Boden enthielten sie etwas Wasser. In jedem Halse befand sich ein irdener Topf und darauf eine kleine glühende Blechschale, in welche eine Mischung von einem Theil Salpeter auf acht Theile Schwefel gebracht wurde; dann verschloß man den Hals des Gefäßes mit einem Holzpfropfen, ließ nach beendigter Verbrennung frische Luft in das Gefäß strömen und wiederholte die Operation, bis die Säure stark genug war, um die Concentration in Glasretorten lohnend zu machen. Ward nannte das Product: „Oil of vitriol made by the bell" (wie auch schon Basilius Valentinus den Ausdruck „per campanam" im selben Sinne brauchte), um den aus Schwefel gemachten Vitriolgeist von dem aus Eisenvitriol destillirten zu unterscheiden, welcher letztere schon früher auch in England fabrikmäßig gemacht worden war. (Eine genaue Beschreibung davon giebt zuerst J. C. Bernhardt 1755 in seinen „Chemischen Versuchen und Erfahrungen".) Ward's so umständliches Verfahren verringerte aber immerhin den Preis der Säure von 2½ Schilling pro Unze (= 28,35 g), was die aus Eisenvitriol oder durch Verbrennen von Schwefel unter einer mit Wasser befeuchteten Glasglocke gekostet hatte, auf 2 Schilling pro Pfund (453 g).

Ein ungemein wichtiger Fortschritt in diesem Verfahren geschah durch die Einführung der Bleikammern, welche nach übereinstimmenden Angaben einem Dr. Roebuck aus Birmingham zugeschrieben wird, der 1746 eine solche Kammer von 6 Fuß im Quadrat errichtete, und in Gemeinschaft mit Garbett im Jahre 1749 eine darauf begründete Fabrik zu Prestonpans, an der Ostküste von Schottland, erbaute, um Säure zum Bleichen von Leinwand zu liefern. Die Mischung von Schwefel und Salpeter in dem obigen Verhältniß wurde in kleinen eisernen Wagen auf einer Eisenbahn in die Kammer eingefahren; diese wurde verschlossen und der Proceß intermittirend auf diese Weise fortgesetzt.

Bald folgten andere Fabriken zu Bridgenorth, zu Dowles in Worcestershire (wo die Kammern schon 10 Fuß im Quadrat gemacht wurden); 1772 wurde in London schon eine Fabrik mit 71 cylindrischen Bleikammern, jede 6 Fuß im Durchmesser und 6 Fuß hoch, errichtet. Im Jahre 1797 gab es in Glasgow allein schon sechs bis acht verschiedene Fabriken; nach den von Mactaer mitgetheilten Documenten (Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow District, p. 8) kostete damals die Säure in Glasgow dem Fabrikanten 32 Pfd. St. pro Ton (etwa 640 Mark pro 1000 kg) und wurde verkauft zu 54 Pfd. St. pro Ton (= 1080 Mark). Dagegen war der Selbstkostenpreis einer Fabrik in Radcliffe bei Manchester 1799 21 Pfd. St. 10 Sch. pro Ton (= 430 Mark), allerdings ohne Capitalzinsen. Man hatte dort sechs Kammern 12 Fuß lang (= 3,6 m), 12 Fuß breit (= 3,6 m), 10 Fuß hoch (= 3,3 m), mit Dächern nach Art von Häusern, und Ventilen, die zwischen jeder Operation geöffnet wurden; auf ihrem Boden befanden sich 8 oder 9 Zoll (= 20 bis 23 cm) Wasser; alle vier Stunden wurde in jeder Kammer eine Mischung von 1 Pfund (à 453 g) Salpeter und 7 Pfund Schwefel auf eisernen Platten verbrannt, von denen je vier in jeder Kammer, mit 9 cm Abstand von einander, vorhanden waren. Die Platten waren von sehr dünnem Eisen, um sich schnell zu erhitzen, und ruhten auf Rahmen, mittelst derer sie ein- und ausgeschoben werden konnten; eine Viertelstunde vor jeder Operation wurden die Ventile und

Thüren geöffnet, um Luft einzulassen. Man verbrannte auf diese Weise wöchentlich 1386 Pfund (= 628 kg) Schwefel und 198 Pfund (= 90 kg) Salpeter, welche 1800 Pfund (= 815 kg) Schwefelsäurehydrat ergaben, also einen Ertrag von 130 Proc. des Schwefels mit einem Verbrauche von 14,28 Proc. Salpeter auf denselben. In sechs Wochen kam die Stärke der Säure erst auf 1,250 specif. Gew.; man ließ sie dann ab und concentrirte sie auf 1,375, in welchem Zustande sie zur Verwendung und in den Handel kam. In Prestonpans erreichte man 1800 nur eine Production an Säure von 111 Proc. des Schwefels, mit Verbrauch von 13 Proc. Salpeter auf den Schwefel; 1813 hatte man dort schon 108 Kammern von 14 Fuß Länge (= 4,2 m), 10 Fuß Höhe (= 3 m) und 4½ Fuß Weite (= 1,35 m). 1805 existirte in Burntisland (bei Edinburgh) eine Fabrik mit 360 Kammern à 5,43 cbm Inhalt.

Inzwischen war im Jahre 1766 in Frankreich die erste Bleikammer in Rouen durch Holker errichtet worden. Im Jahre 1774 wurde daselbst, auf den Rath von de la Follie, eine bedeutende Verbesserung eingeführt, nämlich die Einleitung von Wasserdampf in die Kammern während der Verbrennung des Schwefels. Im Jahre 1793 zeigten Clément und Desormes, daß die Bleikammern durch einen continuirlichen Luftstrom gespeist werden könnten, wodurch viel Salpeter erspart würde. Sie zeigten, daß die Orydation der schwefligen Säure zu neun Zehnteln auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet, und daß der Salpeter nur die Rolle eines Vermittlers zwischen der Luft und der schwefligen Säure spielt. Damit war die moderne Anschauung vom Wesen des Schwefelsäureprocesses schon gegeben; es dauerte aber merkwürdig lange, ehe die Schwierigkeiten beseitigt waren, welche der Einführung des continuirlichen Systems in die Praxis gegenüber standen. Gewöhnlich schreibt man die Einführung der continuirlichen Schwefelverbrennung dem Jean Holker (einem Enkel des Obengenannten) im Jahre 1810 zu; doch hat Mactear gezeigt (a. a. O. S. 13), daß zu St. Rollox bei Glasgow schon zu Ende 1807 ein continuirliches System wenigstens theilweise eingeführt war; Dampf wurde aber daselbst erst 1813 oder 1814 eingeführt.

In Deutschland scheint die erste Bleikammer zu Ringkuhl bei Cassel errichtet worden zu sein. Eine der ältesten Kammern in Deutschland ist die um 1820 von Dr. Richard in Potschappel bei Dresden errichtete, wobei er noch, in Ermangelung eines Bleilöthers, die Kammer eigenhändig mit Zinnloth und Bügeleisen zusammensetzen mußte (nach Bode in einer Bearbeitung von H. A. Smith's Chemie der Schwefelsäurefabrikation, Freiburg 1874, S. 96). Diese Kammer wurde noch intermittirend beschickt und man erzielte für 100 Pfund Schwefel nur gegen 150 Pfund Schwefelsäure, also nur die Hälfte des heutigen Ausbringens. Man muß demnach sagen, daß die Schwefelsäureindustrie in Deutschland erst sehr spät festen Fuß gefaßt hat.

Kestner aus Thann war der Erste, welcher die Condensationsproducte der Kammerwände sammelte, um darauf gestützt einen regelmäßigeren Kammerbetrieb einrichten zu können; und für so wichtig sah man diese Neuerung gleich von Anfang an, daß Kestner nach Glasgow berufen wurde, um seine Methode in der Tennant'schen Fabrik einzuführen.

Endlich folgte 1827 die Erfindung des Gay-Lussac'schen Condensationsapparates für die aus den Kammern entweichenden Salpetergase, welcher allerdings erst 1842 zu Chauny eingerichtet wurde, und wir sind hiermit der heutigen Productionsweise so nahe gerückt, daß wir den historischen Theil unserer Aufgabe schließen können.

Allgemeine Principien der Schwefelsäurefabrikation.

Schwefelsäure kann auf zwei verschiedenen Wegen fabrikmäßig gewonnen werden, nämlich erstens durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfureten zu schwefliger Säure und weitere Oxydation der letzteren, oder zweitens durch Zersetzung natürlicher oder künstlich erzeugter Sulfate. Auf der letzteren Quelle beruht, außer einigen bis jetzt nicht praktisch gewordenen Vorschlägen, nur die Erzeugung von rauchendem Vitriolöl, von welcher erst später die Rede sein wird; bei weitem die Hauptmenge der Schwefelsäure dagegen wird auf dem ersteren Wege gewonnen, mit welchem wir uns zunächst beschäftigen werden. Wir werden an erster Stelle nur diejenigen Apparate und Verfahren beschreiben, welche zur factischen Fabrikation im Großen dienen, und die Aufzählung der nur vorgeschlagenen Abänderungen, zugleich mit den Darstellungsweisen nach ganz neuen Principien, erst am Schlusse bringen.

Bei der Verbrennung des Schwefels, sei es freien (gediegenen) oder an Metalle oder an Wasserstoff gebundenen, entsteht bekanntlich in erster Linie schweflige Säure, SO_2. Schwefelwasserstoff, selbst gemischt mit 70 Proc. unthätiger Gase (Stickstoff), kann wie Leuchtgas angezündet werden und brennt ohne alle Schwierigkeit fort, indem neben SO_2 noch Wasserdampf entsteht. Der freie Schwefel entzündet sich an der Luft schon bei einer unter 300° liegenden Temperatur, und wenn er einmal angefangen hat zu brennen, so genügt die dabei entstehende Hitze, um bei hinreichendem Luftzutritt den sämmtlichen Schwefel auf die Entzündungstemperatur zu bringen. Aehnlich verhalten sich eine Reihe von Schwefelmetallen, deren bei weitem wichtigstes für unseren Zweck das Doppeltschwefeleisen, FeS_2, ist, obwohl man hier schon ein etwas complicirteres Verfahren einschlagen muß, damit die ganze Masse vollständig verbrannt oder, wie man es hier nennt, abgeröstet werden kann. In allen Fällen entsteht nun neben der schwefligen Säure, SO_2, auch noch immer etwas Schwefeltrioxyd, SO_3 (Schwefelsäureanhydrid), und bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf auch Schwefelsäure, SO_4H_2, selbst, mehr oder weniger mit Wasser verdünnt. Auch die wässerige Lösung der schwefligen Säure verwandelt sich, bei Berührung mit Luft, nach und nach in Schwefelsäure. In beiden Fällen ist es natürlich der Sauerstoff der Luft, welcher die SO_2 in SO_3 bezw. SO_4H_2 umwandelt, aber diese Reaction geht bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur so träge vor sich, daß eine Benutzung derselben für fabrikmäßige Zwecke ganz unthunlich wäre. Um nun das Verbindungsbestreben zwischen SO_2 und O (sei es bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von H_2O) zu verstärken, giebt es zwei Mittel. Das eine Mittel, welches man auch bei Abwesenheit von Wasser in flüssiger oder dampfförmiger Gestalt anwenden kann, besteht in der Anwendung poröser Körper,

welche den Sauerstoff sowohl wie auch die schweflige Säure verdichten; bei der viel größeren Nähe, in welche die Molecüle auf diese Weise gebracht werden, steigert sich ihre Anziehungskraft in dem Maße, daß sie sich schließlich, wenigstens theilweise, mit einander chemisch vereinigen und, je nach Abwesenheit oder Gegenwart von Wasser, Schwefelsäureanhydrid oder Hydrat geben. Als solche poröse Körper hat man in der That Bimsstein, gebrannten Thon, Chromoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, ja selbst Baumwolle empfohlen. In manchen dieser Fälle kann man auch an die intermediäre Bildung von Sulfaten denken, welche sofort wieder zerfallen. Indessen ist die Wirkung dieser Körper, welche immer durch erhöhte Temperatur verstärkt werden muß, so unvollständig, daß von ihrer technischen Anwendung ganz hat abgesehen werden müssen. Besser sieht es mit dem Platin aus, welches bekanntlich eine außerordentlich starke verdichtende Kraft an seiner Oberfläche auf die Gase ausübt, so daß z. B. Wasserstoff und Sauerstoff dadurch zur directen Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur gebracht werden können. Je feiner vertheilt das Platin ist, um so größer also seine Oberfläche für ein bestimmtes Gewicht ist, desto energischer wirkt es in dieser Beziehung, und man hat die besten Resultate mit platinisirtem Bimsstein und Asbest erhalten. Es wird davon erst bei der rauchenden Schwefelsäure näher die Rede sein; an dieser Stelle genüge es, mitzutheilen, daß auch das Platin, selbst in seiner feinst vertheilten Form, nicht als Grundlage einer wirklichen Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure dienen kann, und daß seine Anwendung nur bei der Darstellung von rauchender Schwefelsäure (Anhydrid) erfolgt.

Das zweite Mittel, welches sich darbietet, um den Luftsauerstoff mit der schwefligen Säure verbindungsfähiger zu machen, ist das einzige, welches bisher in der Schwefelsäurefabrikation wirklich angewendet wird. Es beruht auf der Eigenschaft der Säuren des Stickstoffs, als Ueberträger des Sauerstoffs auf Schwefeldioxyd und Wasser zu dienen. Das Nähere über diesen Vorgang wird erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses, angeführt werden.

Es ist eben bemerkt worden, daß die Reaction zwischen Stickstoffsäuren und schwefliger Säure nur bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, und es muß sofort hinzugefügt werden, daß in der Praxis bedeutend mehr Wasser erforderlich ist, als hinreicht, um SO_4H_2 zu bilden; es entsteht also immer eine verdünnte Schwefelsäure, und diese muß für die meisten Zwecke noch weiter concentrirt werden.

Für manche Zwecke ist auch die gewonnene Säure noch von gewissen Substanzen zu befreien, welche durch die angewendeten Rohmaterialien oder Apparate in sie gelangen, und man hat dann also eine Reinigung der Schwefelsäure vorzunehmen.

Es ergiebt sich daraus folgende Eintheilung unseres Gegenstandes. Wir haben:

1. Die Erzeugung von schwefliger Säure zu besprechen und zwar, da die betreffenden Processe sehr verschieden von einander sind, sowohl was die Apparate als was die Ausführung betrifft a) aus Schwefel, b) aus Schwefelmetallen.

2. Haben wir die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zu beschreiben, welche stets in den sogenannten Bleikammern vorgenommen wird, und dabei auch die Einführung der Salpetersäure, des Dampfes &c., sowie die Wiedergewinnung der durch den Zug fortgeführten Salpetergase zu beschreiben;

3. ist die Reinigung,

4. die Concentration der Schwefelsäure zu beschreiben, und es schließt sich

5. die Verwerthung der bei der Fabrikation namentlich aus Schwefelmetallen fallenden Nebenproducte an. Allen diesen Capiteln aber werden wir eine Besprechung der Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation voranschicken.

Zweites Capitel.

Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation.

---

1. Schwefel.

Der Schwefel, welcher ja in der Natur im gediegenen Zustande gefunden wird, ist dem Menschengeschlechte seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen. Er wird sowohl in der Bibel, wie in den homerischen Gedichten öfters erwähnt. Die Römer erhielten ihn augenscheinlich schon in derselben Weise, wie dies jetzt geschieht, durch Ausschmelzen aus dem mergeligen oder anderen Rohgestein. Die Alten verwendeten ihn hauptsächlich zum Räuchern, sowohl zu Zwecken der Desinfection als für religiöse Gebräuche (man denke an die wohlbekannte Stelle in der Odyssee, wo Odysseus sein Haus nach der Tödtung der Freier reinigt); außerdem auch zu vielen anderen Zwecken, zu denen er noch heute verwendet wird, wie zur Reinigung von Weinfässern, zur Zerstörung von Pilzwucherungen in Weinbergen und Obstgärten, zu Pflastern gegen Hautkrankheiten, zum Anzünden von Feuern und zur Zubereitung von Fackeln, zum Kitten von Glas, zum Bleichen und zur Nielloarbeit auf Metallen [1]).

Bekanntlich wird der Schwefel heute außer zu diesen auch noch zu vielen anderen Zwecken benutzt, aber wir haben es hier nur mit seiner Verwendung in der Fabrikation von Schwefelsäure zu thun.

---

[1]) Ich verdanke diese geschichtlichen Notizen einer Abhandlung von Prof. H. Blümner in der „Festschrift zur Begrüßung der Philologenversammlung", Zürich 1887, S. 23 ff.

Für diese ist der freie Schwefel zweifelsohne der bequemste Rohstoff, und lange Zeit hindurch ist alle Schwefelsäure des Handels ausschließlich daraus dargestellt worden. Diese Sachlage hat sich jedoch schon längst geändert, und wird kaum je wieder zurückkehren, da ein billigeres Ausgangsmaterial, als es der gediegene Schwefel je bieten kann, in dem Schwefelkies (Pyrit), und namentlich in den einige Procent Kupfer enthaltenden Arten desselben vorhanden ist. Trotzdem ist Rohschwefel noch immer in Amerika das vorwiegend zur Schwefelsäurefabrikation gebrauchte Material, wenn auch kaum anzunehmen ist, daß dieser Zustand anhaltend sein wird; aber auch in England wird eine nicht unbedeutende Menge Schwefel für diesen Zweck verwendet, während in den anderen europäischen Ländern dies sehr wenig mehr der Fall ist.

Eine nicht ganz unbeträchtliche Menge Schwefel wird auch zur Darstellung von schwefliger Säure verwendet, besonders zum Zwecke der Erzeugung von schwefligsaurem Kalk für die Papierfabrikation.

Eigenschaften des Schwefels.

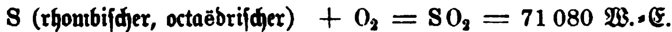
Das Atomgewicht des Schwefels ist 32,06 (Sauerstoff gleich 16); sein specif. Gew. gleich 2,07. Er ist sehr spröde; Härte 1,5 bis 2,5 der mineralogischen Scala. Durchscheinend an den Kanten, hellgelb, bei erhöhter Temperatur dunkler werdend, bei — 50° fast farblos. Geruch und Geschmack sehr unbedeutend. Leitet Elektricität nicht, sondern wird durch Reiben selbst elektrisch; daher ist er schwer zu pulvern, weil das Pulver an dem Mörser und Stößel anhaftet.

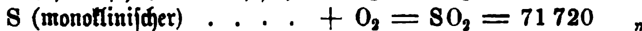
Schwefel schmilzt bei 111,5° und bildet eine dünne, hellgelbe Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen, von 150° an, dunkler und dickflüssiger wird; bei 250 bis 260° ist sie fast schwarz und so zähe, daß sie beim Umkehren des Gefäßes nicht ausläuft; bei noch höherer Temperatur (330 bis 340°) bleibt sie dunkelfarbig, wird aber wieder dünnflüssiger und bei 448° (nach Regnault; Hittorf u. A. setzen den Siedepunkt bei 760 mm Druck gleich 440°) geräth sie ins Kochen, unter Bildung eines braunrothen Dampfes, sublimirt aber schon bei niedrigerer Temperatur (die Schwärzung des Silbers deutet auf eine gewisse Flüchtigkeit des Schwefels schon bei gewöhnlicher Temperatur hin, wenn dies nicht auf Bildung von Schwefelwasserstoff zurückzuführen ist).

Der Schwefel kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor. Der gediegen in der Natur angetroffene Schwefel kommt oft in rhombischen Krystallen vor, meist in zugespitzten Rhombenoctaëdern von den oben angeführten physikalischen Eigenschaften; diese α-Modification erhält man auch durch Krystallisation des Schwefels aus seiner Lösung in Schwefelwasserstoff. Die β-Modification erhält man durch langsame Abkühlung von geschmolzenem Schwefel und Abgießen des flüssig gebliebenen Antheiles, wenn ein anderer erstarrt ist; sie besteht aus langen, dünnen, schiefen, rhombischen Säulen des monoklinorhombischen Systems, von braungelber Farbe, durchsichtig, specif. Gew. 1,96. Diese Modification geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die α-Modification über, vollständig nach einigen Tagen, plötzlich bei Erschütterung, Kratzen u. dergl.

Die Farbe wird dann hellgelb und die Krystalle verlieren ihre Durchsichtigkeit, bleiben aber Pseudomorphosen des β-Schwefels. Der Stangenschwefel besteht im frischen Zustande aus β-Schwefel, nach einiger Zeit aus α-Schwefel. Wenn Schwefel bis zur Zähflüssigkeit erhitzt und dann in sehr kaltes Wasser ausgegossen wird, so bildet sich die γ-Modification, nämlich amorpher, weicher, zäher, rothbrauner Schwefel vom specif. Gew. 1,957. Auch dieser geht allmälig in α-Schwefel über, vollständig erst nach einiger Zeit, und sehr langsam, wenn kleine Mengen von harzigen Substanzen, Jod u. a. m. damit gemischt sind. In den „Schwefelblumen" ist die γ-Modification zum Theil vorhanden. Uebrigens giebt es noch eine ganze Zahl von Unterarten dieser Modification (vergl. den Artikel „Schwefel" im „Neuen Handwörterbuch der Chemie" von Fehling und Hell, herrührend vom Verfasser. Seitdem hat Engel eine neue krystallisirte Modification des Schwefels (Compt. rend. 1891, p. 866), sowie auch eine in Wasser lösliche Modification erhalten).

An der Luft auf 250° [1]) erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit violettblauer Farbe, unter Bildung von Schwefeldioxyd, SO_2 (mit ein wenig Trioxyd, SO_3, vergl. fünftes Capitel). Hierbei giebt 1 g Schwefel 2221 Wärmeeinheiten aus. Genauere Angaben sind die von Thomsen (Ber. 1880, S. 959), wonach die Verbrennungswärme der verschiedenen Modificationen des Schwefels in Atomcalorien (1 Atomcalorie bei Schwefel ist gleich 32 Grammcalorien) beträgt:


S (rhombischer, octaëdrischer) $+ O_2 = SO_2 = 71\,080$ W.-E.


S (monoklinischer) . . . . $+ O_2 = SO_2 = 71\,720$ „

Daher muß die Umwandlung von 32 Gewthln. monoklinischen in rhombischen Schwefel von der Entwickelung von 640 W.-E. begleitet sein. Dagegen giebt Berthelot (Compt. rend. **90**, 1449) die Verbrennungswärme des octaëdrischen Schwefels gleich 69 260 Atomcalorien oder 2164 Grammcalorien an.

Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel in unbedeutendem Grade bei 120°, sehr merklich bei 200°. Beim Kochen von Schwefel und Wasser wird H_2S ausgegeben und Schwefelsäure findet sich im Rückstande (Croß und Higgin, Journ. Chem. Soc. **35**, 249; Colson, Bull. soc. chim. [2] **34**, 66; Böhm, Jahresber. 1883, S. 225).

Schwefel ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Glycerin, etwas mehr in flüchtigen Oelen, leicht löslich (mit Ausnahme der γ-Modification) in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Der raffinirte Schwefel des Handels ist im Zustande von Stangen- oder Blockschwefel oft fast chemisch rein. „Schwefelblumen" (Schwefelblüthe) enthalten dagegen etwas schweflige Säure, theilweise auch Schwefelsäure, welche sie trotz andauernden Waschens hartnäckig festhalten. Gerade dieser Eigenschaft verdanken sie ihre größere Wirksamkeit gegen die Traubenkrankheit (oïdium) und sonst. O. Rößler (Arch. d. Pharm. 1887, S. 845) giebt an, daß Stangenschwefel so gut wie frei von irgend welcher Säure ist. Schwefelblüthe dagegen enthält in 100 g bis 3,14 ccm SO_2, welche zum Theil in Schwefelsäure über-

[1]) Vergl. J. R. Hill, Chem. News 1890, **61**, 126.

gegangen sein kann. Unterschweflige Säure findet sich in Schwefelblüthe nicht, wohl aber bis zu 0,15 Proc. in Schwefelmilch.

Vorkommen des Schwefels in der Natur.

Schwefel kommt in der Natur in großen Mengen vor, sowohl im gediegenen Zustande als auch in Verbindungen mit anderen Körpern, als Schwefelmetalle und Sulfate. Absätze von freiem Schwefel bilden sich noch zur Jetztzeit, namentlich in vulcanischen Ländern durch die Zersetzung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Daubrée (Compt. rend. 92, 101) bemerkte eine Neubildung von Schwefel im Untergrunde von Paris durch die Wirkung organischer Substanzen auf Sulfate; dieselbe Bildung ist oft bei Mineralquellen beobachtet worden, wo sie im Besonderen der Einwirkung gewisser Algen, wie Beggiatoa, Oscillaria und Ulothrix, zugeschrieben wird (ebendas. 95, 846 und 1363).

Viel wichtiger sind aber die in früheren geologischen Epochen entstandenen Schwefellager, deren bedeutendste sich in Sicilien (in der Kreide) und nächstdem in der Romagna und anderen Theilen Italiens finden. Die sicilianische Schwefelgewinnung ist ausführlich beschrieben in Schwarzenberg's Technologie der unorganischen chemischen Producte, 1865, S. 3 bis 33 und in Stohmann-Kerl's Chemie (3. Aufl., 6, 26 ff.).

Ein sehr eingehender Bericht über die Schwefelindustrie Siciliens, nach einem amtlichen Berichte des Bergingenieurs Parodi, ist von Angelo Barbaglia in dem Hofmann'schen amtlichen Wiener Ausstellungsbericht (I, S. 144 ff.) gegeben worden; es sind dort auch die neueren Oefen zur Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzen beschrieben, welche freilich meist verlassen worden sind, ebenso wie die Extraction des Schwefels vermittelst Schwefelkohlenstoffs; nur der Apparat von Thomas zum Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf (wesentlich gegründet auf den Schaffner'schen, bei der Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen zu beschreibenden Apparat) ist von, auch nicht allgemeinem, Erfolge begleitet gewesen. Nach A. Bauer's officiellem (österreich.) Ausstellungsberichte, Gruppe III, Section I, S. 2, wäre Gritti derjenige, welcher diesen Apparat in Sicilien eingeführt hätte. Der Gritti'sche Apparat, welchen Barbaglia nicht erwähnt, soll die Mängel aller früheren Apparate beseitigt haben. Jedenfalls erhält man mit dem Dampfapparat ein viel höheres Ausbringen als mit dem Calcarone, z. B. aus 22 procentigem Erze mit Dampf 21 Schwefel, im Calcarone nur 15 Schwefel; dem gegenüber stehen die Kosten für Brennmaterial und die höheren Anlage- und Unterhaltungskosten der Dampfapparate. Nach Parodi (bei Schiff, Ber. d. Berl. chem. Gesellsch. 1874, S. 358) soll der disponible Schwefelvorrath Siciliens noch circa 10 Millionen Tonnen betragen, also voraussichtlich mit der Mitte des nächsten Jahrhunderts sein Ende erreichen. Andere Berechnungen geben mehr als das Doppelte.

Von neueren Beschreibungen seien erwähnt diejenigen in der Chemikerzeitung von 1882, S. 1389, 1405, 1421, der Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 56 und dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 118.

Neuere Apparate zum Ausschmelzen des Schwefels sind construirt worden z. B. von De la Tour de Breuil (Compt. rend. **93**, 456; vergl. auch C. Vincent, Bull. soc. chim. **40**, 528), welcher eine 66 procentige Chlorcalciumlösung anwendet. K. Walter beschrieb einen Apparat zur continuirlichen Ausschmelzung von Schwefel durch Verbrennung eines Theiles des Schwefels, wobei das entstehende Schwefeldioxyd in Bleikammern zur Schwefelsäuregewinnung benutzt wird (Chem. Ztg. 1886, S. 1199).

F. Dickert (amerikanisches Patent Nr. 298 734 und 301 222) beschreibt einen Apparat zum Ausschmelzen von Schwefel, bestehend aus einer doppelwandigen Pfanne, verbunden durch eine durchlöcherte Scheidewand mit einer ähnlichen, aber umgekehrten doppelwandigen Pfanne, wobei Dampf in den Zwischenraum zwischen den Wänden eingeleitet wird.

A. S. Malcolmson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 313) giebt folgende Statistik über die Ausfuhr von Rohschwefel aus Sicilien (in Tons zu 1016 kg):

Ausgeführt nach	1883	1884	1885	1886	1887	1888
Vereinigte Staaten . . .	96 629	94 929	99 378	98 590	89 419	128 265
Frankreich	63 602	65 098	58 264	54 280	56 222	52 083
Italien	66 810	56 292	49 415	48 658	48 907	47 664
Großbritannien	41 788	40 760	33 402	30 236	30 007	35 634
Griechenland	10 494	7 033	13 664	19 697	18 370	5 809
Portugal	15 298	11 018	17 760	30 943	16 587	15 851
Rußland	10 413	12 831	13 420	10 570	13 441	22 043
Deutschland	7 232	6 622	6 103	8 698	9 700	12 402
Oesterreich	4 915	6 037	5 965	5 800	6 702	8 942
Türkei	3 043	1 285	3 077	4 598	6 238	1 457
Spanien	5 242	3 920	2 243	5 890	5 873	3 433
Belgien	7 660	6 793	9 516	6 580	5 318	6 951
Holland	1 256	696	1 237	2 999	1 747	2 793
Schweden	1 010	744	328	1 916	1 169	3 004
Südamerika	—	—	—	—	710	95
Australien	—	—	—	—	600	885
Dänemark	—	—	810	—	202	464
Insgesammt . .	335 392	314 058	314 582	329 446	311 302	347 775

Im Jahre 1889 wurden von Sicilien ausgeführt:

Nach England	37 633	Tons
„ Frankreich	68 632	„
„ Italien	44 317	„
„ Amerika	111 838	„
„ anderen Ländern	99 592	„
Zusammen . . .	362 012	Tons.

Im Jahre 1886 belief sich die Erzeugung von Schwefel in Sicilien auf 410 000 Tons, in 630 Gruben mit einer Belegschaft von 52 000 Menschen.

Die Einfuhr nach Deutschland, einschließlich des raffinirten Schwefels, belief sich 1888 auf 16 674 Tons, 1889 auf 18 943 Tons.

Der Durchschnittspreis in Sicilien selbst war 1881 115 Lire, 1882 105 Lire, 1887 69 Lire (gleich Francs) pro Ton.

Norditalien, besonders die Romagna, lieferte früher sehr viel Schwefel, aber viele der Lager sind schon erschöpft und die Production ist langsam zurückgegangen (23 274 Tons im Jahre 1886, 21 663 Tons im Jahre 1887; Einzelheiten in Chem. Zeitschr. **12**, 1659). Die ganze dort gewonnene Menge wird im Inlande zum Schwefeln der Weinreben verwendet.

Auf den Liparischen Inseln und bei Neapel findet sich selenhaltiger Schwefel, jedoch nur in kleinen Mengen.

An vielen anderen Orten der Erde sind Schwefellager aufgefunden worden, welche zuweilen für sehr wichtig erklärt worden sind; aber bisher hat keine einzige der neuen Schwefelgruben eine merkbare Einwirkung auf den Schwefelhandel gehabt, in welchem Italien noch immer fast ein Monopol hat.

Die wichtigeren Schwefelvorkommen sind folgende:

In Galizien besteht eine alte Schwefelgrube zu Swoscowice bei Krakau, welche einige Jahre lang mit großem Eifer ausgebeutet wurde; der Schwefel wurde daselbst zeitweilig nach dem Vorschlage von Cl. Winkler aus dem mergeligen Erze durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen, später durch Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf. Dieses Lager ist aber so gut wie erschöpft. (Vergl. Wagner's Jahresber. 1878, S. 333; 1879, S. 272; Fischer's Jahresber. 1885, S. 204.)

Nicht weit von da finden sich Lager von Schwefelmergel zu Pschow und Kokoschütz bei Ratibor (Oberschlesien), bis zu 6 m mächtig (Chem. Ind. **2**, 136; genauere Beschreibung, mit Angabe der verschiedenen Gewinnungsverfahren, in Fischer's Jahresber. 1882, S. 233).

Im Staßfurter Salzlager sind erhebliche Mengen von Schwefel aufgefunden worden (Pfeiffer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Ref. 1890, S. 192).

Rußland besitzt verschiedene Schwefelvorkommen. Gluschkow fand im astrachanschen Gouvernement, am östlichen Ufer des Salzsees von Baskuntschak, ein Lager, bestehend aus einer Mischung von sandigem Gestein mit 30 bis 35 Proc. reinem Schwefel (Fischer's Jahresber. 1884, S. 264). In Westsibirien sollen Schwefellager vorhanden sein. Im Weichselbezirk wird ein solches zu Czarki ausgebeutet, welches 1883 60 000 Pud ergab. In der Sandsteppe von Karakum sind viele kegelförmige Hügel gefunden worden, bestehend aus schwefligem Gestein von 50 Proc. Gehalt (Chem. Zeitung 1884, S. 478). Baron Heyking hat im Grodnobezirk, im nördlichen Kaukasus, Schwefel gefunden (ebendas. 1887, S. 1620).

Spanien besitzt Schwefelgruben in Andalusien; der dort gewonnene Schwefel wird zu Almeria raffinirt.

Island besitzt große Schwefellager, angeblich noch bedeutender als die sicilianischen. Dasjenige zu Guldbringe Syssel, im Südwesten des Landes, soll vor einiger Zeit mit Vortheil ausgebeutet worden sein.

Schwefel wird gefunden bei Mossul in Mesopotamien; in Nordafrika bei Kairo und in Tunis. Zu Djemsah und Rangah am Rothen Meere soll die Compagnie soufrière 300 Tons monatlich erhalten.

Mac Ivor beschreibt eine kleine Insel bei Neuseeland, augenscheinlich den Krater eines großen unterseeischen Vulcans, mit großen Schwefellagern; dieselbe wird vermuthlich bald im Meere verschwunden sein (Chem. News **56**, 251).

Japan besitzt große Schätze von Schwefel; doch hat die Schwierigkeit der Fabrikation und Verschiffung bisher eine größere Ausdehnung dieser Industrie verhindert. Zur Zeit (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 234) wird nur an einem Orte Schwefel in größerem Maßstabe gewonnen, nämlich zu Atosanobori bei Kuschiro, im Südosten der Insel, auf welcher der Hafen Hakodate liegt. Die dortige Grube besteht aus einem Lager von 50 procentigem Erz, im Krater und an den Abhängen eines erloschenen Vulcans. Die gewinnbare Menge von Schwefelerz soll nach den niedrigsten Schätzungen eine Million Tons, nach Anderen das Fünffache betragen. Die jetzige Production von Schwefel ist etwa 9000 Tons im Jahre; der Schwefel kostet zu Kuschiro etwa 31 Mk., zu Hakodate schon 44 Mk., was zu theuer ist. Er wird fast ganz nach San Francisco verschifft; die ausgeführte Menge betrug:

1885 . . .	1541 Tons	1887 . . .	7096 Tons
1886 . . .	4972 „	1888 . . .	3609 „

Außer dem gewöhnlichen Schwefel kommt in Japan auch eine orangerothe Abart vor, mit 0,17 Proc. Tellur, 0,06 Proc. Selen, 0,01 Proc. Arsen, Spuren von Molybdän und erdigen Substanzen (Divers und Shimidzu, Chem. News 1883, Nr. 1256).

In den Vereinigten Staaten hat sich Schwefel an vielen Orten vorgefunden (Einzelheiten in den Mineral Resources of the United States für 1885, 1886, 1887). Wichtigste Fundorte: Cove Creek, Millard County, South Utah; Rabbit Hole Springs, Humboldt County, Nevada; bei Lake Charles, Louisiana; in Wyoming und anderweitig in den Rocky Mountains, in Texas, Californien u. s. f. Die meisten dieser Vorkommen werden nicht ausgebeutet, theils wegen zu geringer Bedeutung, theils wegen Transportschwierigkeiten. Die Rabbit-Holegrube ist hin und wieder, aber nie in großem Maßstabe ausgebeutet worden. Am wichtigsten ist noch die Cove-Creekgrube, für deren Ausbeutung eine Gesellschaft mit einem Capital von zwei Millionen Dollars gegründet wurde, die aber nur 2000 Tons Schwefel im Jahre 1886 und 2700 Tons im Jahre 1887 lieferte, so daß sie nicht einmal die Westküste der Vereinigten Staaten vollständig versorgen konnte, deren Jahresverbrauch von 4500 Tons zum Theil aus Japan, zum Theil aus Sicilien gedeckt wird. Im Anfange des Jahres 1888 hörte der Betrieb dieser Grube ebenfalls ganz auf; 1891 wurden dort wieder 1000 Tons gewonnen. Allerdings würde dieses Land eine der Hauptquellen von Schwefel für die Industrie werden, wenn die an das Vorkommen im Grand Gulf Basin im Staate Louisiana geknüpften Erwartungen sich bestätigen sollten. Man hat dort in der Nähe von Lake Charles City sehr große Schwefellager gefunden, welche etwa in einer Teufe von 135 m beginnen.

Die Bohrungen haben eine Mächtigkeit der Lager von reichem Schwefelerz von im Ganzen 37 m ergeben, nebst etwa 100 m schwefelhaltigem Gyps. Das erste und mächtigste Lager zeigt oben einen Gehalt von 62 Proc., in der Mitte von 90 Proc. reinem Schwefel. Die einzige Schwierigkeit für die Ausbeutung ist eine Schicht von 72 m Triebsand oberhalb der Schwefellager, was man jedoch im Laufe des Jahres 1892 durch Anwendung des Gefrierverfahrens zu überwinden hofft. Die Grube gehört der American Sulphur Company in New York, welche glaubt, daß sie eine der wichtigsten der Erde werden wird.

Die Einfuhr von Schwefel nach den Vereinigten Staaten (wovon der Rohschwefel fast ganz aus Sicilien kam) belief sich auf folgende Mengen:

Jahr, endigend am 30. Juni	Rohschwefel Tons	Schwefelblüthe Tons	Stangen- und Blockschwefel Tons
1877	42 962	116	1170
1878	48 102	158	149
1879	70 370	137	58
1880	87 837	123	158
1881	105 096	97	70
1882	97 504	158	58
1883	94 539	79	115
1884	105 112	178	126
1885	96 839	220	114
1886	117 538	212	116
1887	96 881	278	83
1888	128 953	—	—
1889	111 838	—	—

Auch an vielen anderen Orten in Amerika kommt Schwefel vor, so in den vulcanischen Gegenden von Ecuador, zu Chillan in Chili etc. Der Krater des Popocatepetl in Mexico enthält große Mengen Schwefel, und es wurde eine Eisenbahn dahin projectirt, für welche jährlich ein Transport von 50 000 Tons Schwefel erhofft wurde; der ganzen Linie entlang sollten Schwefelsäurefabriken errichtet werden (Fischer's Jahresber. 1884, S. 265). Bisher scheint alles dies noch Project geblieben zu sein.

Auf der Insel Saba, einer der Kleinen Antillen, ist ein Schwefellager von durchschnittlich 45 Proc. Gehalt, welches einige Zeit ausgebeutet, aber als unlohnend wieder verlassen wurde (Dingl. polyt. Journ. 1886, **259**, 43).

Darstellung von Schwefel aus verschiedenen Stoffen.

Bei der Leuchtgasfabrikation werden, angesammelt in der gebrauchten Gasreinigungsmasse, große Mengen Schwefel erhalten. Insofern dieselben zur Darstellung von schwefliger Säure dienen, werden wir davon in einem späteren Abschnitte handeln. Diese Masse dient zuweilen auch zur Darstellung von freiem Schwefel, z. B. durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff; doch scheint dies meist

nicht lohnend zu sein (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 491), schon wegen der unvermeidlichen Verunreinigung mit Theer.

Einige der unten beschriebenen Verfahren beziehen sich auf Verarbeitung dieses Ausgangsmaterials.

Der Auslaugungsrückstand der Sodafabriken (gewöhnlich einfach Sodarückstand genannt) lieferte schon seit vielen Jahren eine gewisse, aber relativ unbedeutende Menge von Schwefel. Durch das im II. Bande zu beschreibende Verfahren von Chance ist er nunmehr eine sehr wichtige Quelle von freiem Schwefel geworden, worüber jedoch an dieser Stelle noch nichts Näheres berichtet werden kann.

Die Erzeugung von Schwefel durch Destillation der Pyrite hat gegenwärtig ihre Bedeutung verloren, wird jedoch noch immer auf den Werken der Firma J. D. Starck zu Littmitz und Altsattel in Böhmen betrieben, um die zur Eisenvitriolgewinnung nöthigen Kiesabbrände zu erhalten. In den Jahren 1863 bis 1872 gewann man daraus 48 821 Centner Schwefel. Die Destillation geschieht dort in thönernen Röhren, 1 m lang, 12 cm hoch und 14 cm breit, rückwärts ganz offen, nach vorn zu einer Spitze von 2 cm Durchmesser verengt; sie sind mit Kochsalz glasirt und liegen zu drei Reihen je sieben Röhren in einem Ofen. Als Vorlage dient für jede Röhre ein halb mit Wasser gefülltes Blechkistchen, welches an dem verjüngten Ende der Retorte angesetzt ist. Der Pyrit wird durch das offene Ende eingetragen, ein schief geneigtes Blechstück vorgeschoben und die entstandene Fuge mit Sand oder Kiesabbrand verschlossen, wie es beistehende Figur 1 zeigt.

Fig. 1.



Man gewinnt hier nur ein Drittel des im Pyrit enthaltenen Schwefels; dagegen soll man die Hälfte (?) des Pyritschwefels in einem in Schweden üblichen continuirlichen Ofen gewinnen, welcher nach Art eines continuirlichen Kalkofens eingerichtet ist und dessen oberer Theil sich in einen hölzernen, als Condensationsraum fungirenden Schlot fortsetzt. Nachdem der Ofen ein- für allemal mit Brennstoff angeheizt ist, beschickt man ihn mit Pyrit, von dem ein Theil verbrennt, während die Hälfte seines Schwefels sich verflüchtigt und oben condensirt wird. Durch eine seitlich oben angebrachte Oeffnung kann von Zeit zu Zeit neuer Pyrit oben eingetragen und durch eine andere Oeffnung die Abbrände unten ausgezogen, mithin das Brennen continuirlich fortgesetzt werden. (Dieses Verfahren dürfte kaum so viel Schwefel als das zuerst beschriebene geben und wäre in bebauten Gegenden von vornherein ausgeschlossen.)

Von P. W. Hofmann (Dingl. polyt. Journ. 220, 232; Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 292) ist ein Vorschlag zur Gewinnung von Schwefel aus dem an den Pyritgruben massenhaft erhaltenen und schwer zu verwerthenden Erzklein gemacht worden. Leitet man über zur dunklen Rothgluth erhitztes Schwefelcalcium (aus

Sodarückstand) schweflige Säure, so wird die letztere anfänglich vollständig absorbirt; dann destillirt Schwefel über und das Schwefelcalcium verwandelt sich in Calciumsulfat. Leitet man nun über dieses im Glühen Leuchtgas, oder glüht man es nach genügendem Zusatz von Kohle, so erhält man wieder Schwefelcalcium, welches von Frischem benutzt werden kann. Man sollte also, nach Hofmann, den Feinkies gleich an den Gruben verbrennen, aus den Röstgasen mit Hülfe von Schwefelcalcium Schwefel abscheiden und in den Handel bringen, die Röstrückstände nach einem im vierzehnten Capitel dieses Bandes zu behandelnden Verfahren auf Zinkchlorid und Glaubersalz verarbeiten und das dann fallende Eisenoxyd in Hohöfen verhütten. Praktische Ausführung hat dieser Vorschlag nicht gefunden und ist dazu auch keine Aussicht vorhanden, seitdem mit Hülfe der Etagenöfen das Erzklein sich mindestens ebenso gut wie das Stufferz verwerthen läßt.

Gerlach (Deutsches Pat. Nr. 229, 3. Juli 1877) will Schwefel aus Schwefelerzen und besonders aus der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken dadurch gewinnen, daß er sie in eisernen oder thönernen Retorten erhitzt, indem gleichzeitig durch glühende Röhren überhitzter Wasserdampf durchgeleitet wird. Die Destillation des Schwefels soll ungemein rasch von statten gehen. Eine Beschreibung und Zeichnung findet sich in Wagner's Jahresber. 1879, S. 268. Ein in Oberschlesien damit für Schwefelmergel angestellter Versuch gab kein günstiges Ergebniß (ebendas. 1882, S. 234).

O. C. D. Roß hat einen sehr ähnlichen Apparat patentirt (Engl. Pat. Nr. 713, 1879); weitere Apparate finden sich im Scient. Amer. **39**, 276 und in der Chem. Zeitg. 1879, S. 241. Dubois (Deutsch. Pat. Nr. 41 718) beschreibt eine dafür bestimmte Drehretorte.

Nach einem französischen Patent der Gesellschaft von St. Gobain (Nr. 107 820, 28. April 1875) sollte man auf der obersten Etage eines gewöhnlichen Plattenröstofens für Schwefelkies (siehe deren Beschreibung in dem betreffenden Capitel) eine irdene Retorte anbringen, in welcher der Pyrit zuerst durch Destillation eines Theiles seines Schwefels beraubt wird, der in den bekannten Condensationskammern als Stangenschwefel oder Schwefelblumen aufgefangen wird. Man läßt nach einiger Zeit den theilweise entschwefelten Pyrit auf die nächste Etage und so weiter nach unten fallen; hier verbrennt dann der übrige Schwefel und die Röstgase gehen in die Bleikammern, während ihre Hitze die Destillation des frischen Pyrits in der Retorte bewirkt. — Dieses Verfahren taugt nicht viel; die Schwefelblumen, welche man erhält, sind ungemein sauer und sowohl der Ofen als auch die Bleikammern gehen ungemein schlecht. Aehnlich ist das Verfahren von Labois (Engl. Pat. Nr. 9761, 1884).

Holloway's Verfahren (Engl. Pat. Nr. 500 und 1131, 1878) erregte seiner Zeit viel Aufsehen. Er bläst heiße Luft durch geschmolzenen Pyrit und verwandelt ihn so in einen Kupferstein und eine Schlacke, während freier Schwefel abdestillirt und aufgefangen werden kann. Der Hauptzweck war die Concentration armer Kupfererze in Ländern mit theurem Brennstoff. Der Erfinder hat es in einem Vortrage vor der Society of Arts beschrieben; kritisirt wurde es schon daselbst, sowie später von Bode (Dingl. polyt. Journ. **232**, 433). Angus Smith (Alkali Reports 1877—1878, p. 47) hielt dieses jedenfalls

sehr interessante Verfahren für vielversprechend, aber es ist nicht zur Durchführung in der Praxis gekommen.

C. F. Claus (Engl. Pat. Nr. 6909, 1887) behandelt Schwefelmetalle mit überhitztem Dampf, und verbrennt den so erhaltenen Schwefelwasserstoff mit einer begrenzten Menge von Luft, um dadurch freien Schwefel zu erhalten.

A. M. und J. F. Chance (Engl. Pat. Nr. 2495, 1888) reduciren Gyps oder verwitterte Sodarückstände durch Glühen mit Kohle zu Schwefelcalcium und behandeln das mit Wasser gemischte Product mit Kalkofengasen, genau wie es im folgenden Bande bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückstand beschrieben werden wird. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird entweder auf Schwefelsäure oder auf freien Schwefel verarbeitet.

Hislop (Engl. Pat. Nr. 2730, 1882) behandelt gebrauchte Gasreinigungsmasse durch Glühen mit Theer oder Koke in ganz ähnlicher Weise.

Die Erzeugung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff, im Besonderen durch das Verfahren von Claus, wird im zweiten Bande näher bebeschrieben werden.

Es ist häufig vorgeschlagen worden, Schwefel durch Leiten von Schwefligsäure enthaltenden Gasen durch glühende Kohlen darzustellen. Haenisch und Schröder (Deutsch. Pat. Nr. 33 100) verfahren zu diesem Zwecke wie folgt: Sie leiten die Gase zuerst durch feuerfeste, mit Koks gefüllte und von außen durch Generatorgas geheizte Cylinder; die Verbrennungsproducte streichen durch einen zweiten Cylinder, der mit lose gestellten Ziegeln gefüllt und durch die Abhitze des ersten Cylinders geheizt ist. Hier wirken die unzersetzte schweflige Säure, das Kohlenoxyd, der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenoxysulfid auf einander, so daß bei gehöriger Regelung des Gasstromes schließlich nur CO_2 und S entstehen. Man kann auch die SO_2 sofort mit CO behandeln, nach der Gleichung: $SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S$. Eine Einrichtung in großem Maßstabe für dieses Verfahren ist zu Oberhausen gemacht worden (Chem. Zeitg. 1886, S. 1039); mit welchem Erfolge, ist mir nicht bekannt.

J. und F. Weeren (Deutsch. Pat. Nr. 38 014) erhalten SO_2 für obigen Zweck durch Glühen von Sulfaten mit Kieselsäure.

Technische Analyse des Rohschwefels.

Man unterscheidet im Handel bei dem sicilianischen Schwefel (dem einzigen, welcher bis jetzt für die Schwefelsäurefabrikation in Betracht kommt) drei Sorten. Die erste besteht aus großen, glänzenden, bernsteingelben Stücken (englisch: „firsts") und wird nur selten für den vorliegenden Zweck gebraucht. Die zweite Qualität („seconds") ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb; die dritte („thirds") hat eine nicht mehr rein gelbe und noch mattere Farbe, und bei beiden Sorten ist, so wie sie in England ankommen, sehr viel Pulver. Sie sind übrigens im Ganzen sehr rein, und dürften selten über 2 Proc. (oft nur $^1/_2$ Proc.) Asche hinterlassen. Bei der dritten Qualität kommt allerdings ausnahmsweise bis 4 Proc. Asche oder selbst mehr vor.

Für gewöhnlich untersucht man Rohschwefel nur durch Verbrennen von etwa 10 g in einer kleinen Porcellanschale und Wägen der Asche. Besser bestimmt man auch die Feuchtigkeit durch Trocknen einer nicht oder nur gröblich zerkleinerten Probe (beim Feinreiben würde Wasser entweichen) von etwa 100 g im Luft- oder Wasserbade.

Macagno (Chem. News 43, 192) will den Schwefel in seinen Erzen durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Bestimmung des Volumgewichtes der Lösung bestimmen, für welchen Zweck er eine besondere Tabelle berechnet hat (mitgetheilt sei des Verf. „Taschenbuch für Sodafabrikation ꝛc.“).

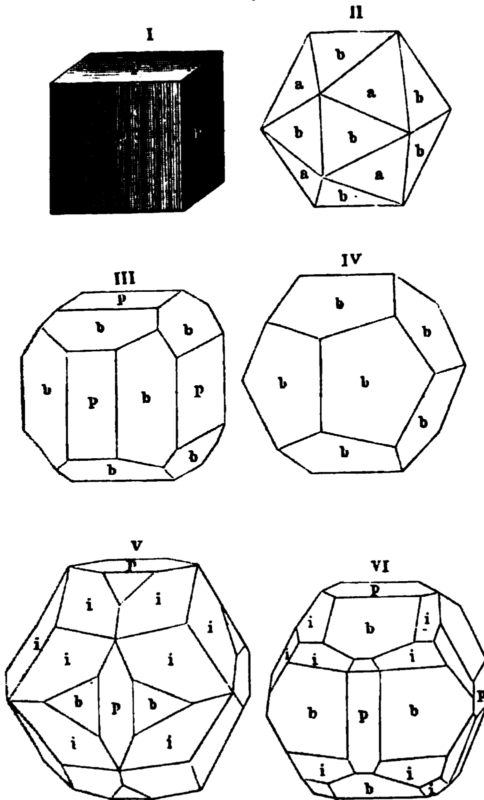
In Rohschwefel, und besonders in aus Sodarückständen regenerirtem Schwefel kommt öfters Arsen (als As_2S_3) vor. Beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff bleibt das Schwefelarsen zurück und kann gewogen werden. Schaeppi (Chem. Ind. 1881, S. 409) zieht vor, nach Vorschrift der deutschen Pharmakopöe das As_2S_3 mit verdünntem Ammoniak bei 70 bis 80° auszuziehen. Aus der Lösung kann man mit Silbernitrat Schwefelsilber niederschlagen, welches filtrirt, gewaschen und in heißer Salpetersäure aufgelöst wird, worauf das Silber als Chlorsilber bestimmt wird; 6 Mol. AgCl entsprechen 1 Mol. As_2S_3. Man arbeitet aber besser auf volumetrischem Wege, indem man die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens mit reiner Salpetersäure genau neutralisirt, stark verdünnt und mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat titrirt, bis ein Tropfen der Lösung bei Zusatz von neutralem Kaliumchromat sich braun färbt. Bei Anwendung von 10 g Schwefel zeigt jedes Kubikcentimeter der $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 0,041 Proc. As_2S_3 an. — Zuweilen kommt in regenerirtem Schwefel Arsen als Eisen- oder Calciumarsenit vor, welches durch obiges Verfahren nicht gefunden wird; man muß dann den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausziehen und den Rückstand mit Königswasser digeriren.

2. Pyrit oder Schwefelkies.

Was man im technischen Sinne als Schwefelkies, Kies oder Pyrit bezeichnet, ist sehr selten reines Doppeltschwefeleisen (FeS_2), vielmehr entweder ein Gemenge desselben mit Gangart, oder noch häufiger zugleich mit ein wenig von anderen Schwefelmetallen. Das Doppeltschwefeleisen selbst kann vorhanden sein als eigentlicher Schwefelkies, oder als Binarkies. Der Schwefelkies (Eisenkies, eigentlicher Pyrit) krystallisirt im regulären System, und zwar parallelflächig hemiëdrisch; die Hemiëdrie zeigt sich selbst auf den Würfelflächen durch verschiedene Streifung (vergl. Fig. 2). Außer dem Würfel I findet man häufig das Octaëder *a*, oft modificirt durch die Flächen des Pentagonaldodekaëders *b* und dadurch, wenn beide Flächen gleichmäßig ausgebildet sind, das Ikosaëder (II) gebend. Das Pentagonaldodekaëder (Fig. IV) *b* ist sehr häufig; ebenso die combinirten Formen (Fig. III, V, VI); auch kommen Zwillingskrystalle vor. Die Krystalle sind oft sehr deutlich ausgebildet, aber bei den im Großen angewendeten Pyriten meistens ganz undeutlich (derb). Die Farbe des reinen Pyrits ist speisgelb, und von der des Kupferkieses leicht zu unterscheiden; der derbe Kies

des Handels zeigt oft andere, selbst schiefergraue Farbe; Strich (Pulver) bräunlichschwarz. Seine Spaltbarkeit nach den Hexaëderflächen ist nicht sehr ausgebildet; die Bruchflächen sind muschelig oder uneben. Härte 6 bis 6½, specif. Gew. 4,83 bis 5,2. Reines FeS_2 enthält in 100 Theilen 46,67 Eisen und 53,33 Schwefel.

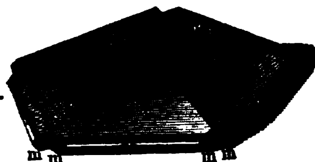
Fig. 2.



Nach Mène enthalten die Pyrite von vulcanischen Formationen kein Wasser, dagegen diejenigen von sedimentären Formationen sowohl Wasser als eingemengten Thon. Die ersteren seien die gelben oktaëdrischen Pyrite, welche an der Luft nicht verwittern; dagegen kommen aus den sedimentären Formationen die weißen, cubischen Pyrite, welche sich sehr leicht zu Eisensulfat verändern (Compt. rend. 29. April 1867; Monit. Scient. 1867, p. 422).

Der Binarkies (Strahlkies, Wasserkies, Markasit) krystallisirt im ein- und einaxigen Systeme. Rhombische Prismen $M = 106^{0}\,2'$, mit Längsflächen $l = 100^{0}$ und r, und der Gradendfläche P, zu welcher r unter $158^{0}\,20'$ geneigt ist. Häufig in Zwillingskrystallen, theilweise nach einer Fläche M zusammengewachsen und dann Speerkies genannt; auch Drillinge, Vierlinge (Fig. 3), Fünflinge 2c. in kammförmigen Gruppen als Kammkies, in faserigen und dichten, knolligen, traubigen Varietäten 2c. als Strahlkies und Leberkies.

Fig. 3.



Spaltbarkeit undeutlich. Bruch uneben. Härte 6,0 bis 6,5. Specif. Gew. 4,65 bis 4,88. Farbe graulichspeisgelb bis grünlichgrau, heller als Schwefelkies. Strich dunkelgrünlichgrau. Der Binarkies findet sich namentlich sehr häufig in bituminösen Schiefern und in Steinkohlen, und verwittert noch rascher als der Pyrit unter Bildung von Eisenvitriol und basischem Ferrisulfat.

Dem FeS_2 beigemengt ist in Handelserzen oft Magnetkies oder Pyrrhotit (rhomboëdrischer Eisenkies) von der Formel Fe_7S_8, mit 60,5 Eisen und 39,5 Schwefel; meist derb, Farbe zwischen Speisgelb und Kupferroth; Härte 3,5 bis 4,5. Specif. Gew. 4,4 bis 4,7. Magnetkies kommt auch für sich in großen Lagern und Gängen vor, hat aber bisher keine technische Verwendung gefunden.

Der Kupferkies, welcher dem Eisenkiese so häufig beigemengt ist, zeichnet sich vor ihm durch seine messinggelbe, oft goldgelbe Farbe aus, welche diejenige des Eisenkieses bei größerer Beimengung entsprechend modificirt. Er krystallisirt geneigtflächig hemiëdrisch zwei- und einaxig; jedoch kommt er in den uns interessirenden Erzen immer nur als undeutlich krystallinische, derbe Einmengung vor. Seine Härte ist 3,5 bis 4,0, sein specif. Gew. 4,1 bis 4,3. Nach der Formel $FeCuS_2$ enthält der reine Kupferkies 30,53 Eisen, 34,58 Kupfer und 34,88 Schwefel, doch sind in den zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Erzen selten mehr als 4 Proc. Kupfer enthalten.

Die erste Anwendung der Pyrite zur Schwefelsäurefabrikation wird gewöhnlich einem Mr. Hill aus Deptford zugeschrieben, welcher schon 1818 ein Patent dafür in England nahm. In Frankreich scheint Clément-Desormes die ersten Vorschläge und Experimente in dieser Richtung gemacht zu haben; seine Versuche schlugen jedoch fehl, weil er glaubte, die Brennbarkeit des Pyrits durch Zusatz von Kohle erhöhen zu müssen; dies ist erstens unnöthig bei richtiger Construction der Oefen und zweitens ist die dabei in die Kammern gehende Kohlensäure dem Processe sehr schädlich. Eine große Schwierigkeit bezog sich namentlich auf das Anzünden der Pyrite. So lange man versuchte, dieses in der bei anderen Feuerungs- und Röstungsprocessen üblichen Weise von unten her zu thun, konnte man nicht zum Ziele kommen; nach mündlichen Mittheilungen von Herrn B. Todd (englischem Regierungsinspector der Sodafabriken) habe ein Arbeiter seines Vaters in Cornwall um 1830 zufällig das Anzünden von oben aufgefunden, wie es noch jetzt allgemein ausgeübt wird. Indessen wird allgemein das Hauptverdienst bei der Einführung des Pyrites den Herren Perret & Sohn in Chessy zugeschrieben, welche darauf schon durch die Nothwendigkeit geführt wurden, einen auf seinen Kupfergehalt zu verarbeitenden Pyrit vorher zu entschwefeln, und die dabei sich entwickelnden Gase zu condensiren; an eine Verdrängung des sicilianischen Schwefels wurde dabei noch gar nicht gedacht. Die beiden Perret erforschten mit größter Sorgfalt alle für die angemessene Verbrennung des Minerales nöthigen Bedingungen, und ihnen gebührt die Ehre, die sich der Lösung dieser Aufgabe entgegenstellenden Schwierigkeiten überwunden und den Proceß zu einem technisch brauchbaren gemacht zu haben. Schon 1833 hatten sie Eisenkies mit Erfolg verbrannt, und in einem vom 20. November 1835 datirten Patente beschrieben sie ihr Verfahren, zu welchem Olivier, der mit ihnen associirt war, den ersten Anstoß gegeben haben soll. Im Jahre 1837 finden wir Schwefelkies in Böhmen von Wehrle und Braun zur Erzeugung von schwefliger Säure benutzt (Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., III, I, S. 545); schon 1833, also gleichzeitig mit Perret, war die Methode von J. Brem in Oesterreich eingeführt worden (Bauer a. a. O., S. 6).

Diese Versuche, die Schwefelsäure aus Pyrit darzustellen, hatten jedoch nur locales Interesse, und man würde wohl noch lange nicht daran gedacht haben, sich des sicilianischen Schwefels entschlagen zu wollen, wenn nicht, sehr zur Unzeit, die neapolitanische Regierung im Jahre 1838 sich hätte verleiten lassen, dem Marseiller Hause Taix & Comp. ein Monopol für die Ausfuhr von sicilianischem Schwefel zu verleihen. Habgierigerweise erhöhte diese Firma sofort den Preis des Schwefels von 100 Mark auf 280 Mark, und würde damit der eben im Aufblühen begriffenen Industrie der künstlichen Soda den Todesstoß versetzt haben, wenn man in der Welt keine andere Quelle für den Schwefel besäße, und wenn eine solche unnatürliche Maßregel sich überhaupt hätte durchführen lassen. Aber der Versuch dazu kam eben zu spät, nachdem gerade Perret & Sohn bewiesen hatten, daß man den in den meisten Culturländern vorkommenden Pyrit ohne Schwierigkeit zur Schwefelsäurefabrikation benutzen könne. Die Folge davon war ganz, wie man es voraussehen konnte. Nachdem einmal die Entdeckung einer neuen Schwefelquelle zur Nothwendigkeit geworden war, wurden binnen einem Jahre nach Eintritt der Preiserhöhung des sicilianischen Schwefels in England fünfzehn Patente für Verwendung von Pyrit zur Erzeugung von schwefliger Säure, und eine noch größere Anzahl für Darstellung von Schwefel aus Pyrit, Gyps &c. genommen.

In England wäre, nach J. S. Muspratt (dessen Chemistry, II, p. 1023), Dr. Thomas Thomson derjenige gewesen, welcher in dieser Krisis in England zuerst die Aufmerksamkeit auf den Pyrit lenkte; doch ist es nicht anzunehmen, daß nicht viele Andere damals gleichzeitig darauf gekommen seien. Erwiesen ist es, daß Thomas Farmer in London der Erste in England gewesen ist, welcher 1839 in erheblicherem Maßstabe den Pyrit zur wirklichen Schwefelsäurefabrikation verwendet hat (Hofmann, Report by the Juries on the Exhibition of 1862, Class II, Section A, p. 12). 1839 und 1840 wurden in der Muspratt'schen Fabrik größere Mengen von irländischem und Waliser Pyrit verbraucht und die kupferigen Rückstände zu St. Helens verarbeitet.

In Deutschland scheint es zuerst die Okerhütte am Rammelsberge bei Goslar gewesen zu sein, welche 1840 die dortigen Kiese in der Weise abröstete, daß die gebildete schweflige Säure in Bleikammern in Schwefelsäure übergeführt wurde, und andere Hütten (z. B. die Freiberger) folgten ihrem Beispiele. Dabei war nicht allein der Umstand maßgebend, daß die Schwefelsäure mit geringen Kosten als Nebenproduct aus der sonst geradezu verlorenen schwefligen Säure gewonnen werden konnte, sondern daß die letztere als „Hüttenrauch" die Vegetation in weitem Umkreise um die Hütten herum zerstörte, und man sich genöthigt sah, Mittel zu ihrer Beseitigung zu ergreifen, selbst wenn man dabei keinen Gewinn hätte erzielen können.

Das sicilianische Schwefelmonopol dauerte freilich nicht lange; diplomatischer Druck von Seiten Englands führte bald zu seiner Abschaffung, und mit Erniedrigung der Schwefelpreise kehrte die Mehrzahl der Fabriken zunächst zur Verbrennung von Rohschwefel zurück. Aber das Eis war einmal gebrochen; man hatte sich überzeugt, daß man sich von dem sicilianischen Schwefel emancipiren könne; die Besitzer von Pyritgruben ließen es sich angelegen sein, die Ver-

werthung des Pyrites durch billige Preise zu befördern, und so wurde im Laufe der folgenden zwei Decennien allmälig, aber stetig, der Schwefel aus seiner Rolle in der Schwefelsäurefabrikation immer mehr verdrängt, in dem Maße, als auf der Seite der Rohschwefel aus den oben berührten Ursachen (Traubenkrankheit &c.) theurer wurde, und als mehr und mehr Pyritquellen eröffnet wurden. 1852 wurde in Lancashire gar kein Schwefel, im Tynebezirk nur noch 7580 Tonnen Schwefel verbraucht. Um das Jahr 1860 oder wenig später hörte auch dies auf, und seitdem ist jedenfalls in England keine Soda mehr mit Rohschwefel fabricirt worden, wenn auch solcher, wie wir später sehen werden, in jenem Lande noch in beträchtlicher Menge für reine Säure verbraucht wird.

Ein entscheidendes Gewicht in die Wagschale zu Gunsten der Pyrite warf der Umstand, daß immer mehr kupferhaltige Pyrite in den Handel kamen, bei denen der Schwefel jedenfalls abgeröstet werden mußte, ehe sie auf ihren Kupfergehalt verarbeitet werden konnten. Schon für Perret & Sohn war dies der Ansporn für ihre Bemühungen gewesen; aber in viel kolossalerem Maßstabe ist dies durch die Eröffnung der Kupferkiesgruben in Südspanien (1859), Portugal und Norwegen geschehen. In England sind eine Reihe von Jahren lang die eigentlichen Schwefelkiese (FeS_2) fast ganz verdrängt worden, und haben ihren Platz den kupferhaltigen Pyriten einräumen müssen; weniger ist dieses bis auf die letzten Jahre in Frankreich und Deutschland der Fall gewesen, wo man ausreichende einheimische Quellen von gutem, reichhaltigem Pyrit hat, der in England nur spärlich vorkommt; aber auch in jenen Ländern werden immer mehr kupferhaltige Pyrite verwendet. Pyrite verschiedener Art hatten schon im Jahre 1867 den Schwefel in Frankreich so gut wie vollständig als Material der Schwefelsäuregewinnung aus den großen Industriecentren verdrängt (Rapport du Jury International, Expos. Univ. de 1867, tome VII, p. 19). In Deutschland ist das Verhältniß etwas später, aber ebenso vollkommen eingetreten, und die Rückkehr zu sicilianischem Schwefel, über welche Hasenclever (in Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, S. 155) von einigen Fabriken in Hannover, Hamburg und Stettin, als Folge der hohen Kiespreise während der fieberhaften Jahre von 1871 bis 1873, berichtet, ist nur temporär gewesen und mit dem Sinken der Preise des Pyrits sofort wieder verschwunden.

Von der Verwendung des Schwefelkieses ausgehend ist man also zunächst zu kupferhaltigen Schwefelkiesen übergegangen, und es folgte dann die Anwendung von blendigen und glanzigen Kiesen; ferner von Hüttenproducten, wie Kupferrohstein in Mansfeld und Swansea; gegenwärtig verarbeiten die Freiberger Hütten, was früher ganz unmöglich ausgesehen hätte, sogar arme Bleisteine von etwa 22 Proc. Schwefelgehalt (Bode, Beitr. z. Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation 1872, S. 1). Ueber die Verwendung anderer als eigentlicher Pyrite wird später Näheres mitgetheilt werden.

Die hauptsächlichsten Pyrit-Vorkommen sind folgende, wobei die kupferhaltigen mit den kupferfreien zugleich aufgeführt werden, weil ohnehin die Grenzen nicht scharf gezogen sind; manche Pyrite enthalten nämlich so wenig Kupfer (unter 1 Proc.), daß ihre Verwerthung auf dasselbe unthunlich erscheint, und diese gehen mit den ganz kupferfreien in einer Classe hin.

Das bedeutendste deutsche Kieslager ist dasjenige von Meggen im Siegenschen (Westfalen), $^3/_4$ Stunden von der Station Altenhunden der Ruhr-Siegbahn, aufgefunden im Jahre 1852. Die Lagerstätte tritt in Begleitung von mächtigem Schwerspath in dem sogenannten „Kramenzel" auf, ist dem Streichen nach auf 2000 Lachter Länge bekannt, und wechselt in der Mächtigkeit von $^3/_4$ bis 3 Lachter und darüber („Berggeist" 1864, Nr. 79; Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 221). Nach derselben Quelle ist der Kies sogenannter „Graueisenkies", kommt nur ganz derb, frei von Arsen (?) vor, ist seiner chemischen Zusammensetzung nach in allen Teufen gleichartig und enthält

Schwefel	47,50
Eisen	43,55
Kohle	0,32
Kieselerde	8,22

(Diese Analyse, wenn sie sich auf die Hauptmasse des Erzes beziehen soll, ist entschieden viel zu günstig gefärbt.) Die oberhalb der Thalsohle anstehende Erzmasse wird mindestens auf $4^1/_4$ Mill. Tons geschätzt; wie tief die Erze unterhalb der Thalsohle niedersetzen, ist noch unbekannt (a. a. O.). Der äußeren Erscheinung nach ist dieses Erz nicht sehr bestechend; sein Ansehen ist grau und unscheinbar; aber es brennt sich sehr gut in den Kiesöfen, und würde noch werthvoller sein, wenn nicht sein Zinkgehalt das Ausbrennen erschwerte (s. später).

Das Meggener Erz aus der Grube „Sicilia" enthielt früher nach einer größeren Durchschnittsprobe, welche Fresenius analysirte, 45,42 Proc. Schwefel und nur 0,02 Proc. Arsen; damit stimmt auch Pattinson's Analyse des Durchschnittsmusters von einer ganzen Schiffsladung (in einem noch öfters zu citirenden Vortrage vor der British Association in Newcastle upon Tyne im Jahre 1864) wie folgt:

Schwefel	45,60 Proc.
Eisen	38,52 „
Blei	0,64 „
Thallium	Spur „
Zink	6,00 „
Kobalt	Spur „
Arsenik	Spur „
Kalk	0,11 „
Unlösliche kieselige Substanzen . . .	8,70 „
Sauerstoff (als F_2O_3)	0,37 „
Feuchtigkeit	0,36 „
	100,30 Proc.

Hjelt (Dingl. Journ. **126**, 175) fand dagegen im Kies von der Grube Sicilia 0,30 As. Uebrigens brechen die Kiese daselbst neuerdings nicht mehr ganz so reichhaltig, und der Durchschnittsgehalt des Erzes an Schwefel beträgt jetzt nur etwa 41 bis 42 Proc. Sein Export nach dem Auslande hat, wegen der Concurrenz der kupferhaltigen Pyrite, sehr abgenommen, sein Verbrauch in Deutschland dagegen ist noch immer sehr bedeutend.

Kleinere Lager von Schwefelkies existiren in Deutschland an mehreren Orten in bauwürdiger Menge; z. B. bei Goslar, bei Schwelm in Westfalen, bei Merzdorf in Schlesien, an mehreren Orten am Rhein. Ihre Gesammtproduction ist der Meggener gegenüber nicht sehr bedeutend. Der Kies vom Rammelsberg am Harz (in der devonischen Formation) soll nach Mène 48,4 Proc. Schwefel enthalten (wohl nur in ausgesuchten Stücken). Nach einer Analyse von Hilgenberg enthält Rammelsberger Kupfererz, welches immer noch hierher gerechnet werden muß:

Kupfer	12,22
Blei	2,43
Eisen	39,10
Zink, Mangan, Nickel, Kobalt	1,23
Arsen	0,18
Antimon	0,16
Schwefel	44,65
Selen, Thallium, Indium, Wismuth	Spuren
	99,97

Das Lager zu Schwelm in Westfalen, an der Grenze der mitteldevonischen Sandsteine und des Eifelkalksteins, hat 3 bis 10 m Mächtigkeit auf einer Fläche von 600 000 qm und ist von reichem Eisenstein bedeckt; der Kies selbst besteht zu zwei Dritteln aus mehlförmigen Massen mit eingemengten massigen, meist schön krystallisirten Stücken. Das Erz hält durchschnittlich 40 Proc. Schwefel; je nach dem Gehalt an Thon ist die Farbe schön gelb bis dunkelbraun. Der anhängende Thon wird durch Waschen entfernt. Nach einer Quelle wäre der reine Kies wegen Abwesenheit von Arsen von den Schwefelsäurefabriken sehr geschätzt (Dingl. polyt. Journ. **128**, 283). Nach Hjelt dagegen enthält er sogar mehr Arsen als der Meggener Kies.

Auf der Insel Wollin findet sich ein Schwefelkieslager in einer über 47 m mächtigen, zur Kreideformation gehörigen Mergelschicht [Kerl-Stohmann (3. Aufl.) **6**, 7].

Ein großer Nachtheil des deutschen Kieses ist sein Zinkgehalt, der einen entsprechenden Rückhalt von Schwefel (als Sulfat) in den Abbränden verursacht. In Schlesien sind 14 Proc. Zink als das Maximum gestattet, bis zu dem der Schwefelgehalt noch voll bezahlt wird; darüber hinaus wird für jedes Procent Zink 1 Proc. Schwefel abgezogen (Kosmann, Fischer's Jahresb. 1886, S. 268).

Die Förderung von Schwefelkies in Deutschland zeigt folgende Beträge (nach Chem. Ind. 1889, S. 95). (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Oesterreich-Ungarn besitzt verschiedene Schwefelkieslager, von denen keines bisher von mehr als localer Bedeutung geworden ist. Bei Weißgrün in Böhmen wird (nach freundlicher Mittheilung von Herrn Bergrath Woat) eine Art sehr leicht verwitternder Alaunschiefer für Schwefelsäurefabrikation verwendet, welchem man dort den Namen „Witherit" gegeben hat. Er enthält 18 bis 19 Proc. Schwefel in Form von mikrokrystallinischem, das Schiefergestein auf den Bruchflächen zeisiggrün färbendem Schwefelkies, vermuthlich zusammen mit Magnetkies; daneben noch 10 Proc. bituminöse Substanzen, deren Verbrennungswärme die Abröstung begünstigt. Außer Gängen oder Flötzen

Jahr	Meggen t	Schwelm t	Ganz Deutschland t	Jahr	Meggen t	Schwelm t	Ganz Deutschland t
1853	594	147	—	1877	61 197	25 579	107 661
1855	1 906	330	—	1878	59 920	26 495	101 089
1860	9 892	—	26 888	1879	60 241	28 460	100 509
1865	33 993	326	40 226	1880	62 301	37 760	112 288
1870	92 048	700	102 742	1881	76 418	34 915	125 057
1871	110 432	1 383	122 401	1882	111 159	29 790	158 418
1872	143 476	1 840	152 916	1883	109 863	26 890	149 520
1873	123 002	8 285	131 712	1884	109 585	30 325	150 130
1874	120 209	7 300	131 619	1885	84 970	18 726	116 212
1875	110 587	8 785	126 443	1886	81 285	14 400	113 655
1876	88 186	13 249	113 703				

dieses „Witherits“ kommen daneben, ebenfalls im obersten Gliede der Steinkohlenformation, Gänge eines nur 9 bis 12 Proc. Schwefel enthaltenden Schiefers vor, welchen man auf Eisenvitriol verarbeitet.

In Ungarn kommt ein sehr guter Pyrit bei Schwellnitz vor, mit 46 bis 47 Proc. Schwefel und einigen Procenten Kupfer. Er ist sehr dicht, dabei aber doch porös und brennt sich sehr gut aus; nur ist er ein wenig explosiv. Dieser Kies wird in der Fabrik zu Aussig verwendet.

In Steiermark kommt nach Riedl (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. II, 567) im Saunthal eine ganze Reihe von äußerst reinen, sich verhältnißmäßig leicht zersetzenden, compacten Lagern von Pyrit im Thonporphyr vor, mit einem Schwefelgehalt von 48 bis 52 Proc. Es wird in den chemischen Fabriken zu Hrastnigg und in Böhmen verwendet. Jahresförderung etwa 1000 Tonnen.

In der Schweiz kommt ein Pyrit im Canton Wallis vor, welcher bis jetzt technische Benutzung noch nicht gefunden zu haben scheint. Seine Zusammensetzung ist nach einer in des Verfassers Laboratorium gemachten Analyse:

Schwefel	50,46	(davon 0,05 als Bleisulfat in dem unlöslichen Rückstande bei der Analyse)
Eisen	44,55	
Blei	0,37	
Kalk	1,13	
Magnesia	0,11	
Kohlensäure	1,01	
Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde	1,70	(unlöslich)
Wasser	0,40	
	99,73	

Diese Analyse gilt jedoch nur von dem zur Analyse eingesendeten Muster; im Durchschnitt soll der Schwefelgehalt dieses Kieses nicht über 35 Proc. steigen, und er wird nicht einmal von den schweizerischen Fabriken verwendet, obwohl diese ihren Bedarf aus Frankreich importiren müssen.

Großbritannien hat mehrere Vorkommen von Pyrit, keines jedoch von erheblicher Bedeutung. In Cornwall und Devonshire finden sich Pyrite von folgender Zusammensetzung:

	Pattinson	Clapham (8 Analysen)
Schwefel	27,00	24,013—34,880
Eisen	22,69	27,076—60,676
Kupfer	2,00	0,400— 4,600
Blei	Spur	0— 7,446
Zink	1,23	0— 9,086
Kalk	0,22	—
Gyps	—	0— 0,596
Kohlensaurer Kalk	—	0— 3,579
Magnesia	0,12	—
Arsen	0,32	0— 1,160
Unlösliches (Kieselsäure)	45,06	2,00 —38,676
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,13	—
Wasser	0,64	—
	99 95	—

Der Pyrit von Cleveland im Norden von Yorkshire wird nur in einer localen Fabrik gebraucht; im Jahre 1874 wurden 500 Tons davon producirt.

Zusammensetzung:

Eisenbisulfuret (entsprechend Schwefel 27,8)	52,12	(nach Pattinson)
Eisenoxydul	11,92	"
Thonerde	8,10	"
Kalk	0,27	"
Magnesia	1,00	"
Kohlensäure	2,40	"
Unlöslich in Säure	11,12	
Wasser	12,86	"
	99,79	

In Irland finden sich ausgedehnte Lager von Pyrit, namentlich in der Grafschaft Wicklow, und bis ungefähr zum Jahre 1862 bildete dieses irische Erz einen sehr bedeutenden Theil des in England consumirten Pyrites. Noch 1860 wurden 40 000 Tons davon nach dem Tyne importirt, welches Quantum aber 1863 schon auf 4000 Tons gesunken war, und die Einfuhr von Pyrit aus Irland hat dort längst gänzlich aufgehört. Dasselbe ist auch im District von Lancashire der Fall gewesen, und nur in Irland selbst consumiren noch einige Fabriken diesen Kies. Er wird in Wicklow in Lagern von 6 bis 50 Fuß Dicke gefunden, welche conform dem Liegenden von kieseligem Thonschiefer aufliegen. Die Lager gehen bis in eine Teufe von 80 bis 100 Lachtern hinab. Die Hauptmasse des Erzes

hat nur 30 bis 35 Proc. Schwefel; nur eine beschränkte Quantität von reicherem Schwefelgehalte (Analysen a, b, c) ist im Thale von Ovoca gefunden worden. Das irische Erz ist zu hart und schieferähnlich, und brennt sich nicht gut; es verlangt große Hitze, und somit tiefe Kilns. Der irische Kies ist fast immer kupferhaltig, aber selten so weit, daß es die Extraction des Kupfers lohnte, wonach man die folgenden Analysen beurtheilen muß. Die früher viel bedeutendere Production war 1874 auf 18 272 Tons gesunken.

	Pattinson	Clapham			
	a.	b.	c.	d.	e.
Schwefel	44,20	40,410	42,128	35,975	34,676
Eisen	40,52	32,222	35,000	34,650	42,400
Kupfer	0,90	4,133	2,400	2,400	1,333
Blei	1,50	2,963	1,600	1,080	1,593
Zink	3,51	—	—	—	—
Arsen	0,33	—	0,602	0,400	0,183
Kalk	0,24	—	—	—	—
Unlösliches	8,80	17,676	18,676	22,500	20,000
Wasser	0,09	—	—	—	—
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,25	—	—	—	—
	100,34	97,404	100,406	99,005	100,185

In Wales (in der Cae Coch-Grube) wird nach Drinkwater (Journ. Soc. Chem. Soc. 1885, p. 533) vollständig arsenfreier Pyrit gefunden, mit 48,3 Proc. Schwefel, aus dem sehr reine Schwefelsäure dargestellt wird.

Nach Hunt's Mineral Statistics für 1882, p. 85, wurde in Großbritannien gewonnen:

Schwefelkies aus Erzgruben	18 556
„ „ Kohlengruben	6 847

Die Gesammtförderung an Schwefelkies in Großbritannien betrug 1886: 27 829 Tons; 1887: 22 079 Tons; 1888: 23 507 Tons; 1889: 17 719 Tons.

Es werden auch in England hier und da aus den Steinkohlen ausgelesene Kiese (coal brasses) benutzt, namentlich beim Aufzünden von Oefen, oder um deren Temperatur, wenn sie zufällig zu sehr gesunken ist, wieder zu heben. Wenn ganz frei von anhängender Kohle, sind sie sehr rein (nach R. D. Thomson bei Richardson und Watt's a. a. O., S. 15, 53,35 Schwefel, 45,07 Eisen, 0,70 Mangan, 0,80 Kieselsäure), aber so kommen sie eben factisch nicht in Verwendung, und sind im Allgemeinen wegen der Kohlensäurebildung nicht zu empfehlen. Im Jahre 1874 wurden in England davon circa 10 000 Tons gewonnen, aber wohl großentheils auf Eisenvitriol und Engelroth verarbeitet. In der Schwefelsäurefabrikation empfehlen sie sich nur zum ersten Anzünden von Pyritöfen, oder allenfalls zur Behebung von Störungen derselben bei sehr gesunkener Hitze.

Wie folgende Tabelle zeigt, führt Großbritannien eine ungemein große Menge von Pyrit aus fremden Ländern ein.

	Schwefelkies aus							Summa
	Norwegen	Deutschland	Belgien	Portugal	Spanien	Italien	verschiedenen Bezugs-quellen	
1862	4 975	6 817	9 860	53 296	33 717	—	2 187	110 852
1863	6 736	15 409	12 059	109 180	33 213	—	2 628	179 225
1864	16 087	12 751	7 069	118 489	15 529	—	1 065	150 990
1865	22 229	14 727	2 121	137 787	16 393	—	369	193 626
1866	38 262	21 574	4 006	165 993	11 910	1226	1 625	244 596
1867	77 895	34 592	2 299	105 556	50 222	—	2 134	272 698
1868	63 007	41 559	—	75 883	47 458	794	1 019	229 720
1869	63 091	13 983	—	140 805	99 648	—	2 420	319 947
1870	67 464	14 914	—	174 459	150 996	—	3 676	411 512
1871	74 416	12 809	—	120 573	242 163	—	4 581	454 542
1872	71 665	5 682	—	180 329	257 429	—	2 521	517 626
1873	67 462	—	—	199 559	246 692	—	6 634	520 347
1874	41 004	—	—	162 569	294 117	—	907	498 637
1875	21 820	—	—	165 443	344 019	—	6 283	537 555
1876	7 688	—	—	56 579	419 068	—	21 417	504 752
1877	8 564	—	—	149 562	498 977	—	22 209	679 312
1878	5 773	—	—	136 705	419 561	—	12 318	574 357
1879	8 485	—	—	82 529	374 505	—	15 783	481 302
1860	10 952	8 695	—	166 519	463 199	—	8 684	658 049
1881	6 009	8 412	—	140 079	379 216	—	8 662	542 378
1882	—	—	—	114 132	497 807	—	16 761	627 700
1883	1 271	—	—	121 137	473 343	—	5 537	601 288
1884	522	—	—	85 454	471 556	—	5 541	563 073
1885	2 608	—	—	28 899	619 523	—	3 491	654 521
1886	4 117	—	—	28 656	521 718	—	2 497	556 988
1887	—	—	—	—	—	—	—	597 595
1888	—	—	—	—	—	—	—	617 232
1889	—	—	—	—	—	—	—	643 879

Belgien besitzt einen Pyrit, der sich durch große Mürbheit und Zerreiblichkeit auszeichnet. Analysen:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Schwefel	42,80	35,50	46,20	45,01	50,00	45,60
Eisen	36,70	38,60	40,50	39,68	43,61	38,52
Eisenoxyd	7,23	4,24	2,20	—	—	—
Sauerstoff als Eisenoxyd	—	—	—	0,32	0,18	6,00
Blei	0,92	0,65	0,31	0,37	—	—
Zink	0,40	5,26	0,22	1,80	1,75	—
Arsen	0,20	0,31	0,41	Spur	Spur	Spur
Thallium	—	—	—	Spur	—	—
Thonerde	Spur	—	—	—	—	—
Kieselsäure	8,86	14,90	9,10	12,23	2,85	9,00
Kohlensäure	—	—	—	—	0,73	—
Calciumcarbonat	0,84	Spur	—	—	—	0,11
Kalk	—	—	—	0,25	0,92	—
Wasser	1,46	0,56	0,42	0,25	0,10	0,36
	99,41	100,02	99,46	99,91	100,14	99,59

(a., b. und c. nach Clapham in Richardson und Watt's Chemical Technology, vol. I, part III, p. 14; d. Pyrit von Rodieux bei Spa, e. von Santon's Grube an der Maas, beide nach Pattinson a. a. O.; f. nach Mac Culloch, Chem. News 27, 125.)

Der belgische Pyrit wird in der Regel nur als Nebenproduct bei der Gewinnung von Blei- und Zinkerzen in den Provinzen Lüttich und Namur gewonnen; er erscheint derb, krystallinisch, oder in knolligen Stücken mit concentrisch strahliger Structur. Seine Qualität ist ungleichförmig; er wird meist nur im Lande und in Nordfrankreich angewendet; der Export nach England scheint aufgehört zu haben.

Die Förderung von Pyrit in Belgien betrug:

Jahr	Tons	Jahr	Tons
1840	500	1875	30 747
1850	4 084	1879	15 577
1860	42 513	1880	7 913
1865	31 818	1881	2 965
1870	28 665	1882	2 555

In **Frankreich** sind die wichtigsten Lager dasjenige der Rhone (zu Chessy und Sain-Bel) und des Südens (Gard und Ardèche). Die Rhonelager finden sich auf beiden Ufern der Brevenne, eines Nebenflusses der Saône, auf einer Breite von 6 oder 7 km. Das Lager auf dem linken Ufer ist das von Chessy, etwa 9 km lang und mehrere Meter dick. Dieser Pyrit ist hellgelb, sehr krystallinisch und mürbe. Bei der ersten Förderung enthielt er 4 bis 5 Proc.

Kupfer, aber die kupferhaltige Ader ist erschöpft und die Förderung von nicht kupferigem Erz auf dieser Seite ist fast ganz eingestellt. Auf der rechten Seite findet sich das Lager von Sain-Bel oder Sourcieux. Der nördliche Theil liefert ein festeres Erz als das von Chessy, meist frei von Kupfer, doch giebt es auch eine Ader mit 4 bis 5 Proc. Kupfer. Die Gangart ist meist Schwerspath. Viel wichtiger ist der südliche Theil, die „Masse de Vibost". Das Erz ist hier sehr reich an Schwefel, grün mit gelbem Reflex und sehr mürbe, so daß fast ebenso viel Grubenklein wie Stücke fallen; die Gangart ist fast ganz kieselig. Die Lager in Südfrankreich sind zahlreicher, aber viel weniger wichtig. Das bedeutendste ist das von Saint-Julien-de-Valgualgnes im Departement du Gard; eine andere Grube ist bei Soyons, in der Ardèche. Die anderen französischen Vorkommen sind unwichtig. Eine ausführliche Beschreibung der französischen Pyritgruben ist von Girard und Morin gegeben worden (Compt. rend. 1875, **81**, 190); daher rühren auch die folgenden Analysen, welche zuverlässiger als die in der 1. Aufl. d. B., S. 81 nach Mène (Monit. Scient. 1867, p. 410) gegebenen zu sein scheinen.

	Chessy		Sain-Bel				Masse de Vibost	
	Stücke	Kleines	kupferfrei	kupferig	55 m von der Oberfläche I	55 m von der Oberfläche II	50 m von der Oberfläche	115 m von der Oberfläche
Schwefel	47,34	48,57	46,2	37,89	47,1	47,98	53,89	52,49
Eisen	41,72	43,20	39,07	29,92	40,5	41,11	46,46	46,43
Kupfer	0,05	Spur	—	4,61	—	—	—	—
Zink	—	—	—	6,36	—	—	—	—
Arsen	0,02	Spur	0,05	0,06	Spur	Spur	leichte Spur	leichte Spur
Gangart	10,79	4,71	13,92	21,25	12,4	10,78	0,37	0,90
Feuchtigkeit	0,08	3,52	0,17	0,09	—	0,20	0,04	0,04

	Saint-Julien				Soyons
	Ausgehend (ausgesucht)	32 m unter Tage	50 m unter Tage	87 m	
Schwefel	49,11	44,13	42,87	41,13	43,94—49,68
Eisen	43,24	38,24	37,94	36,85	39,15—43,04
Arsen	0,11	0,05	0,10	0,08	0,16— 0,39
$CaCO_3$	2,55	5,52	2,86	9,69	—
$MgCO_3$	Spur	Spur	Spur	0,08	—
$CaSO_4$	—	—	—	—	0 — 1,67
CaF_2	1,09	Spur	Spur	Spur	Spur— 0,63
Unlösliches	2,48	10,20	13,19	11,23	4,15—11,76
Ueberschuß von Sauerstoff	—	—	1,40	0,38	0 — 1,02
Feuchtigkeit	1,33	1,74	1,59	0,57	0,86— 4,58

Mithin enthält der Pyrit von der Rhone oder von Sain-Bel durchschnittlich 46 bis 48 Proc. Schwefel, mit 10 bis 12 Proc. Gangart von Thon, Sand und Schwerspath. Im südlichen Theile des Districtes von Sain-Bel erhebt sich der Schwefelgehalt auf 50 bis 53 Proc.; die Gangart ist gering und frei von Baryt. Arsen ist nicht in bestimmbaren Mengen vorhanden. Im District von St. Julien (le Gard) findet sich der Pyrit nicht im Thonschiefer, wie zu Saint-Bel, sondern im Lias oder Trias; der Schwefel variirt von 40 bis 45 Proc.; die Gangart ist kalkig und macht zwischen 3 und 6 Proc. aus. Arsen ist bis zu 0,1 Proc. vorhanden; auch zuweilen Flußspath in bestimmbaren Mengen. Der Pyrit von Ardèche hält von 45 bis 50 Proc. Schwefel; die Gangart ist thonig, frei von Kalk; Arsen kommt bis zu 0,3 Proc. vor. Fluorcalcium kommt in manchen Fällen in schädlicher Menge vor; der sich daraus entwickelnde Fluorwasserstoff zerstörte in einem Falle die gläsernen Apparate zur Vertheilung der Salpetersäure und die letztere gelangte dadurch auf den Kammerboden und griff denselben an.

Im Jahre 1874 wurden in Frankreich überhaupt 178400 Tons Pyrit im Werthe von 4800000 Mark verbraucht. Davon lieferten die Lager von Saint-Bel, welche zwei Drittel der französischen Fabriken versorgen, 120000 Tons, die von St. Julien im Dep. Gard 24600 Tons, die von Le Soulier (Dep. Gard) 6000, die von Soyons (Dep. Ardèche) 900 Tons; aus Belgien, Norwegen und Spanien wurden 18000 Tons eingeführt. Die französischen Vorräthe sollen noch auf 100 Jahre langen.

Nach Scheurer-Kestner (in Würtz' Dictionnaire de Chimie, tome II, p. 138) enthält der Pyrit von Chessy und Sain-Bel 45 bis 48 Proc. Schwefel mit sehr wenig Arsen und Selen; derjenige von Chessy auch 1 bis 2 Proc. Kupfer und Zink; das Kupfer wird aus den Rückständen zu Gute gemacht, wenigstens in der Fabrik von Chessy selbst, indem man das geröstete Mineral in großen Haufen liegen läßt und mit Wasser besprengt; die ablaufende Flüssigkeit enthält Kupfer- und Zinksulfat, und das Kupfer wird durch Cementation aus ihr gewonnen. Fast alle chemischen Fabriken in Frankreich (auch die im Elsaß und in der Schweiz) beziehen ihr Erz aus diesen beiden Gruben; nur diejenigen von Gard und Marseille beziehen es von Alais, wo der Kies 38 bis 42 Proc. Schwefel enthält; einige wenige nordfranzösische Fabriken verwenden belgischen Kies, einige im Süden spanischen Kies.

	1886	1887	
Frankreich führte ein . . .	22172	24321	Tons Pyrit
und führte aus . . .	23518	19615	„ „

Italien besitzt Pyrite an verschiedenen Orten. Diejenigen aus der Provinz Bergamo zeigen nach Wiener Analysen (Wagner's Jahresber. 1879, S. 272):

werthung des Pyrites durch billige Preise zu befördern, und so wurde im Laufe der folgenden zwei Decennien allmälig, aber stetig, der Schwefel aus seiner Rolle in der Schwefelsäurefabrikation immer mehr verdrängt, in dem Maße, als auf der Seite der Rohschwefel aus den oben berührten Ursachen (Traubenkrankheit ꝛc.) theurer wurde, und als mehr und mehr Pyritquellen eröffnet wurden. 1852 wurde in Lancashire gar kein Schwefel, im Tynebezirk nur noch 7580 Tonnen Schwefel verbraucht. Um das Jahr 1860 oder wenig später hörte auch dies auf, und seitdem ist jedenfalls in England keine Soda mehr mit Rohschwefel fabricirt worden, wenn auch solcher, wie wir später sehen werden, in jenem Lande noch in beträchtlicher Menge für reine Säure verbraucht wird.

Ein entscheidendes Gewicht in die Wagschale zu Gunsten der Pyrite warf der Umstand, daß immer mehr kupferhaltige Pyrite in den Handel kamen, bei denen der Schwefel jedenfalls abgeröstet werden mußte, ehe sie auf ihren Kupfergehalt verarbeitet werden konnten. Schon für Perret & Sohn war dies der Ansporn für ihre Bemühungen gewesen; aber in viel kolossalerem Maßstabe ist dies durch die Eröffnung der Kupferkiesgruben in Südspanien (1859), Portugal und Norwegen geschehen. In England sind eine Reihe von Jahren lang die eigentlichen Schwefelkiese (FeS_2) fast ganz verdrängt worden, und haben ihren Platz den kupferhaltigen Pyriten einräumen müssen; weniger ist dieses bis auf die letzten Jahre in Frankreich und Deutschland der Fall gewesen, wo man ausreichende einheimische Quellen von gutem, reichhaltigem Pyrit hat, der in England nur spärlich vorkommt; aber auch in jenen Ländern werden immer mehr kupferhaltige Pyrite verwendet. Pyrite verschiedener Art hatten schon im Jahre 1867 den Schwefel in Frankreich so gut wie vollständig als Material der Schwefelsäuregewinnung aus den großen Industriecentren verdrängt (Rapport du Jury International, Expos. Univ. de 1867, tome VII, p. 19). In Deutschland ist das Verhältniß etwas später, aber ebenso vollkommen eingetreten, und die Rückkehr zu sicilianischem Schwefel, über welche Hasenclever (in Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, S. 155) von einigen Fabriken in Hannover, Hamburg und Stettin, als Folge der hohen Kiespreise während der fieberhaften Jahre von 1871 bis 1873, berichtet, ist nur temporär gewesen und mit dem Sinken der Preise des Pyrits sofort wieder verschwunden.

Von der Verwendung des Schwefelkieses ausgehend ist man also zunächst zu kupferhaltigen Schwefelkiesen übergegangen, und es folgte dann die Anwendung von blendigen und glanzigen Kiesen; ferner von Hüttenproducten, wie Kupferrohstein in Mansfeld und Swansea; gegenwärtig verarbeiten die Freiberger Hütten, was früher ganz unmöglich ausgesehen hätte, sogar arme Bleisteine von etwa 22 Proc. Schwefelgehalt (Bode, Beitr. z. Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation 1872, S. 1). Ueber die Verwendung anderer als eigentlicher Pyrite wird später Näheres mitgetheilt werden.

Die hauptsächlichsten Pyrit-Vorkommen sind folgende, wobei die kupferhaltigen mit den kupferfreien zugleich aufgeführt werden, weil ohnehin die Grenzen nicht scharf gezogen sind; manche Pyrite enthalten nämlich so wenig Kupfer (unter 1 Proc.), daß ihre Verwerthung auf dasselbe unthunlich erscheint, und diese gehen mit den ganz kupferfreien in einer Classe hin.

Das bedeutendste deutsche Kieslager ist dasjenige von Meggen im Siegenschen (Westfalen), 3/4 Stunden von der Station Altenhunden der Ruhr-Siegbahn, aufgefunden im Jahre 1852. Die Lagerstätte tritt in Begleitung von mächtigem Schwerspath in dem sogenannten „Kramenzel" auf, ist dem Streichen nach auf 2000 Lachter Länge bekannt, und wechselt in der Mächtigkeit von 3/4 bis 3 Lachter und darüber („Berggeist" 1864, Nr. 79; Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 221). Nach derselben Quelle ist der Kies sogenannter „Grau-eisenkies", kommt nur ganz derb, frei von Arsen (?) vor, ist seiner chemischen Zusammensetzung nach in allen Teufen gleichartig und enthält

Schwefel	47,50
Eisen	43,55
Kohle	0,32
Kieselerde	8,22

(Diese Analyse, wenn sie sich auf die Hauptmasse des Erzes beziehen soll, ist entschieden viel zu günstig gefärbt.) Die oberhalb der Thalsohle anstehende Erzmasse wird mindestens auf 4 1/4 Mill. Tons geschätzt; wie tief die Erze unterhalb der Thalsohle niedersetzen, ist noch unbekannt (a. a. O.). Der äußeren Erscheinung nach ist dieses Erz nicht sehr bestechend; sein Ansehen ist grau und unscheinbar; aber es brennt sich sehr gut in den Kiesöfen, und würde noch werthvoller sein, wenn nicht sein Zinkgehalt das Ausbrennen erschwerte (s. später).

Das Meggener Erz aus der Grube „Sicilia" enthielt früher nach einer größeren Durchschnittsprobe, welche Fresenius analysirte, 45,42 Proc. Schwefel und nur 0,02 Proc. Arsen; damit stimmt auch Pattinson's Analyse des Durchschnittsmusters von einer ganzen Schiffsladung (in einem noch öfters zu citirenden Vortrage vor der British Association in Newcastle upon Tyne im Jahre 1864) wie folgt:

Schwefel	45,60 Proc.
Eisen	38,52 „
Blei	0,64 „
Thallium	Spur „
Zink	6,00 „
Kobalt	Spur „
Arsenik	Spur „
Kalk	0,11 „
Unlösliche kieselige Substanzen	8,70 „
Sauerstoff (als F_2O_3)	0,37 „
Feuchtigkeit	0,36 „
	100,30 Proc.

Hjelt (Dingl. Journ. **126**, 175) fand dagegen im Kies von der Grube Sicilia 0,30 As. Uebrigens brechen die Kiese daselbst neuerdings nicht mehr ganz so reichhaltig, und der Durchschnittsgehalt des Erzes an Schwefel beträgt jetzt nur etwa 41 bis 42 Proc. Sein Export nach dem Auslande hat, wegen der Concurrenz der kupferhaltigen Pyrite, sehr abgenommen, sein Verbrauch in Deutschland dagegen ist noch immer sehr bedeutend.

Kleinere Lager von Schwefelkies existiren in Deutschland an mehreren Orten in bauwürdiger Menge; z. B. bei Goslar, bei Schwelm in Westfalen, bei Merzdorf in Schlesien, an mehreren Orten am Rhein. Ihre Gesammtproduction ist der Meggener gegenüber nicht sehr bedeutend. Der Kies vom Rammelsberg am Harz (in der devonischen Formation) soll nach Mène 48,4 Proc. Schwefel enthalten (wohl nur in ausgesuchten Stücken). Nach einer Analyse von Hilgenberg enthält Rammelsberger Kupfererz, welches immer noch hierher gerechnet werden muß:

Kupfer	12,22
Blei	2,43
Eisen	39,10
Zink, Mangan, Nickel, Kobalt	1,23
Arsen	0,18
Antimon	0,16
Schwefel	44,65
Selen, Thallium, Indium, Wismuth	Spuren
	99,97

Das Lager zu Schwelm in Westfalen, an der Grenze der mitteldevonischen Sandsteine und des Eifelkalksteins, hat 3 bis 10 m Mächtigkeit auf einer Fläche von 600000 qm und ist von reichem Eisenstein bedeckt; der Kies selbst besteht zu zwei Dritteln aus mehlförmigen Massen mit eingemengten massigen, meist schön krystallisirten Stücken. Das Erz hält durchschnittlich 40 Proc. Schwefel; je nach dem Gehalt an Thon ist die Farbe schön gelb bis dunkelbraun. Der anhängende Thon wird durch Waschen entfernt. Nach einer Quelle wäre der reine Kies wegen Abwesenheit von Arsen von den Schwefelsäurefabriken sehr geschätzt (Dingl. polyt. Journ. **128**, 283). Nach Hjelt dagegen enthält er sogar mehr Arsen als der Meggener Kies.

Auf der Insel Wollin findet sich ein Schwefelkieslager in einer über 47 m mächtigen, zur Kreideformation gehörigen Mergelschicht [Kerl-Stohmann (3. Aufl.) **6**, 7].

Ein großer Nachtheil des deutschen Kieses ist sein Zinkgehalt, der einen entsprechenden Rückhalt von Schwefel (als Sulfat) in den Abbränden verursacht. In Schlesien sind 14 Proc. Zink als das Maximum gestattet, bis zu dem der Schwefelgehalt noch voll bezahlt wird; darüber hinaus wird für jedes Procent Zink 1 Proc. Schwefel abgezogen (Kosmann, Fischer's Jahresb. 1886, S. 268).

Die Förderung von Schwefelkies in Deutschland zeigt folgende Beträge (nach Chem. Ind. 1889, S. 95). (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Oesterreich-Ungarn besitzt verschiedene Schwefelkieslager, von denen keines bisher von mehr als localer Bedeutung geworden ist. Bei Weißgrün in Böhmen wird (nach freundlicher Mittheilung von Herrn Bergrath Woat) eine Art sehr leicht verwitternder Alaunschiefer für Schwefelsäurefabrikation verwendet, welchem man dort den Namen „Witherit“ gegeben hat. Er enthält 18 bis 19 Proc. Schwefel in Form von mikrokrystallinischem, das Schiefergestein auf den Bruchflächen zeisiggrün färbendem Schwefelkies, vermuthlich zusammen mit Magnetkies; daneben noch 10 Proc. bituminöse Substanzen, deren Verbrennungswärme die Abröstung begünstigt. Außer Gängen oder Flötzen

Jahr	Meggen t	Schwelm t	Ganz Deutschland t	Jahr	Meggen t	Schwelm t	Ganz Deutschland t
1853	594	147	—	1877	61 197	25 579	107 661
1855	1 906	330	—	1878	59 920	26 495	101 089
1860	9 892	—	26 888	1879	60 241	28 460	100 509
1865	33 993	326	40 226	1880	62 301	37 760	112 288
1870	92 048	700	102 742	1881	76 418	34 915	125 057
1871	110 432	1 383	122 401	1882	111 159	29 790	158 418
1872	143 476	1 840	152 916	1883	109 863	26 890	149 520
1873	123 002	8 285	131 712	1884	109 585	30 325	150 130
1874	120 209	7 300	131 619	1885	84 970	18 726	116 212
1875	110 587	8 785	126 443	1886	81 285	14 400	113 655
1876	88 186	13 249	113 703				

dieses „Witherits“ kommen daneben, ebenfalls im obersten Gliede der Steinkohlenformation, Gänge eines nur 9 bis 12 Proc. Schwefel enthaltenden Schiefers vor, welchen man auf Eisenvitriol verarbeitet.

In Ungarn kommt ein sehr guter Pyrit bei Schwellnitz vor, mit 46 bis 47 Proc. Schwefel und einigen Procenten Kupfer. Er ist sehr dicht, dabei aber doch porös und brennt sich sehr gut aus; nur ist er ein wenig explosiv. Dieser Kies wird in der Fabrik zu Aussig verwendet.

In Steiermark kommt nach Riedl (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. II, 567) im Saunthal eine ganze Reihe von äußerst reinen, sich verhältnißmäßig leicht zersetzenden, compacten Lagern von Pyrit im Thonporphyr vor, mit einem Schwefelgehalt von 48 bis 52 Proc. Es wird in den chemischen Fabriken zu Hrastnigg und in Böhmen verwendet. Jahresförderung etwa 1000 Tonnen.

In der Schweiz kommt ein Pyrit im Canton Wallis vor, welcher bis jetzt technische Benutzung noch nicht gefunden zu haben scheint. Seine Zusammensetzung ist nach einer in des Verfassers Laboratorium gemachten Analyse:

Schwefel . . .	50,46	(davon 0,05 als Bleisulfat in dem unlöslichen Rückstande bei der Analyse)
Eisen	44,55	
Blei	0,37	
Kalk	1,13	
Magnesia . . .	0,11	
Kohlensäure . .	1,01	
Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde . .	1,70	(unlöslich)
Wasser. . . .	0,40	
	99,73	

Diese Analyse gilt jedoch nur von dem zur Analyse eingesendeten Muster; im Durchschnitt soll der Schwefelgehalt dieses Kieses nicht über 35 Proc. steigen, und er wird nicht einmal von den schweizerischen Fabriken verwendet, obwohl diese ihren Bedarf aus Frankreich importiren müssen.

Grund dieser detonirenden Eigenschaften ist noch nicht ganz aufgeklärt, dürfte aber wohl auf einem Wassergehalte des Erzes (vielleicht von Zeolithen herrührend) beruhen [1]).

Folgende Analysen zeigen die Durchschnitts-Zusammensetzung der drei Hauptsorten:

	Rio Tinto			S. Domingo		Tharsis
	(Cumenge)	(Caron)	(Rivista Min.)	(Pattinson)	(Bartlett)	(Bartlett)
S	48	50,7	49	49,9	49,80	47,50
Fe	40	41,3	43,55	41,41	43,55	41,92
Cu	3,42	3,5	3,20	2,46	3,20	4,21
Pb	0,82	—	0,93	0,98	0,93	1,52
Zn	Spur	—	0,35	0,44	0,37	0,22
As	0,21	—	0,47	0,55	0,47	0,38

Fulton (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 296) giebt eine ausführliche Beschreibung der Entfernung des Arsens bei der örtlichen Behandlung von spanischem Pyrit auf Cementkupfer.

Nach Hjelt beträgt der durchschnittliche Arsengehalt der spanischen Kiese 0,91 Proc.

Nach Wimmer (Fischer's Jahresb. 1883, S. 257) betrug im Jahre 1880 die Gesammtförderung von Pyrit in Südspanien und Portugal:

Rio Tinto-Grube	1 000 000 Tons
Tharsis-Grube	480 000 „
S. Domingo-Grube	280 000 „
Grandola-Grube	20 000 „
Andere Gruben	220 000 „
	2 000 000 Tons

Neuerdings ist eine neue Grube von nicht kupferhaltigem Pyrit zu Aguas Teñidas von der Société Maritime et Commerciale zu Antwerpen eröffnet worden. Dieser Pyrit ist sehr reichhaltig und rein; Analyse:

Fe	46,60 Proc.	As	Spuren
S	53,15 „	Cu	„
SiO_2 . . .	0,20 „	Se, Ag, Au . .	„

Nach neueren Analysen geht der Schwefelgehalt zuweilen auf $51^1/_2$ Proc. zurück.

Dieser Kies wird sowohl in Stücken wie auch als Pulver geliefert und brennt leicht bis 0,5 Proc. ab, so daß die Abbrände, welche 68,5 Proc. Eisen, dabei aber kein Kupfer, Phosphor, Blei und Zink enthalten, für den Hohofenproceß sehr werthvoll sind. Angeblich wird der jährliche Absatz bald auf

[1]) Nach Blount (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 674) enthält der explosive Pyrit aus der Coshen Kupfergrube bei Scull Harbour, Grafschaft Cork (Irland), eingeschlossenes Kohlendioxyd und Wasser.

hat nur 30 bis 35 Proc. Schwefel; nur eine beschränkte Quantität von reicherem Schwefelgehalte (Analysen a, b, c) ist im Thale von Ovoca gefunden worden. Das irische Erz ist zu hart und schieferähnlich, und brennt sich nicht gut; es verlangt große Hitze, und somit tiefe Kilns. Der irische Kies ist fast immer kupferhaltig, aber selten so weit, daß es die Extraction des Kupfers lohnte, wonach man die folgenden Analysen beurtheilen muß. Die früher viel bedeutendere Production war 1874 auf 18 272 Tons gesunken.

	Pattinson	Clapham			
	a.	b.	c.	d.	e.
Schwefel	44,20	40,410	42,128	35,975	34,676
Eisen	40,52	32,222	35,000	34,650	42,400
Kupfer	0,90	4,133	2,400	2,400	1,333
Blei	1,50	2,963	1,600	1,080	1,593
Zink	3,51	—	—	—	—
Arsen	0,33	—	0,602	0,400	0,183
Kalk	0,24	—	—	—	—
Unlösliches	8,80	17,676	18,676	22,500	20,000
Wasser	0,09	—	—	—	—
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,25	—	—	—	—
	100,34	97,404	100,406	99,005	100,185

In Wales (in der Cae Coch-Grube) wird nach Drinkwater (Journ. Soc. Chem. Soc. 1885, p. 533) vollständig arsenfreier Pyrit gefunden, mit 48,3 Proc. Schwefel, aus dem sehr reine Schwefelsäure dargestellt wird.

Nach Hunt's Mineral Statistics für 1882, p. 85, wurde in Großbritannien gewonnen:

Schwefelkies aus Erzgruben	18 556
„ „ Kohlengruben	6 847

Die Gesammtförderung an Schwefelkies in Großbritannien betrug 1886: 27 829 Tons; 1887: 22 079 Tons; 1888: 23 507 Tons; 1889: 17 719 Tons.

Es werden auch in England hier und da aus den Steinkohlen ausgelesene Kiese (coal brasses) benutzt, namentlich beim Aufzünden von Oefen, oder um deren Temperatur, wenn sie zufällig zu sehr gesunken ist, wieder zu heben. Wenn ganz frei von anhängender Kohle, sind sie sehr rein (nach R. D. Thomson bei Richardson und Watt's a. a. O., S. 15, 53,35 Schwefel, 45,07 Eisen, 0,70 Mangan, 0,80 Kieselsäure), aber so kommen sie eben factisch nicht in Verwendung, und sind im Allgemeinen wegen der Kohlensäurebildung nicht zu empfehlen. Im Jahre 1874 wurden in England davon circa 10 000 Tons gewonnen, aber wohl großentheils auf Eisenvitriol und Engelroth verarbeitet. In der Schwefelsäurefabrikation empfehlen sie sich nur zum ersten Anzünden von Pyritöfen, oder allenfalls zur Behebung von Störungen derselben bei sehr gesunkener Hitze.

Wie folgende Tabelle zeigt, führt Großbritannien eine ungemein große Menge von Pyrit aus fremden Ländern ein.

	Schwefelkies aus							Summa
	Norwegen	Deutschland	Belgien	Portugal	Spanien	Italien	verschiedenen Bezugsquellen	
1862	4 975	6 817	9 860	53 296	33 717	—	2 187	110 852
1863	6 736	15 409	12 059	109 180	33 213	—	2 628	179 225
1864	16 087	12 751	7 069	118 489	15 529	—	1 065	150 990
1865	22 229	14 727	2 121	137 787	16 393	—	369	193 626
1866	38 262	21 574	4 006	165 993	11 910	1226	1 625	244 596
1867	77 895	34 592	2 299	105 556	50 222	—	2 134	272 698
1868	63 007	41 559	—	75 883	47 458	794	1 019	229 720
1869	63 091	13 983	—	140 805	99 648	—	2 420	319 947
1870	67 464	14 914	—	174 459	150 996	—	3 676	411 512
1871	74 416	12 809	—	120 573	242 163	—	4 581	454 542
1872	71 665	5 682	—	180 329	257 429	—	2 521	517 626
1873	67 462	—	—	199 559	246 692	—	6 634	520 347
1874	41 004	—	—	162 569	294 117	—	907	498 637
1875	21 820	—	—	165 443	344 019	—	6 283	537 555
1876	7 688	—	—	56 579	419 068	—	21 417	504 752
1877	8 564	—	—	149 562	498 977	—	22 209	679 312
1878	5 773	—	—	136 705	419 561	—	12 318	574 357
1879	8 485	—	—	82 529	374 505	—	15 763	481 302
1880	10 952	8 695	—	166 519	463 199	—	8 684	658 049
1881	6 009	8 412	—	140 079	379 216	—	8 662	542 378
1882	—	—	—	114 132	497 807	—	16 761	627 700
1883	1 271	—	—	121 137	473 343	—	5 537	601 288
1884	522	—	—	85 454	471 556	—	5 541	563 073
1885	2 608	—	—	28 899	619 523	—	3 491	654 521
1886	4 117	—	—	28 656	521 718	—	2 497	556 988
1887	—	—	—	—	—	—	—	597 595
1888	—	—	—	—	—	—	—	617 232
1889	—	—	—	—	—	—	—	643 879

Belgien besitzt einen Pyrit, der sich durch große Mürbheit und Zerreiblichkeit auszeichnet. Analysen:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Schwefel	42,80	35,50	46,20	45,01	50,00	45,60
Eisen	36,70	38,60	40,50	39,68	43,61	38,52
Eisenoxyd	7,23	4,24	2,20	—	—	—
Sauerstoff als Eisenoxyd	—	—	—	0,32	0,18	6,00
Blei	0,92	0,65	0,31	0,37	—	—
Zink	0,40	5,26	0,22	1,80	1,75	—
Arsen	0,20	0,31	0,41	Spur	Spur	Spur
Thallium	—	—	—	Spur	—	—
Thonerde	Spur	—	—	—	—	—
Kieselsäure	8,86	14,90	9,10	12,23	2,85	9,00
Kohlensäure	—	—	—	—	0,73	—
Calciumcarbonat	0,84	Spur	—	—	—	0,11
Kalk	—	—	—	0,25	0,92	—
Wasser	1,46	0,56	0,42	0,25	0,10	0,36
	99,41	100,02	99,46	99,91	100,14	99,59

(a., b. und c. nach Clapham in Richardson und Watt's Chemical Technology, vol. I, part III, p. 14; d. Pyrit von Rodieux bei Spa, e. von Santon's Grube an der Maas, beide nach Pattinson a. a. O.; f. nach Mac Culloch, Chem. News 27, 125.)

Der belgische Pyrit wird in der Regel nur als Nebenproduct bei der Gewinnung von Blei- und Zinkerzen in den Provinzen Lüttich und Namur gewonnen; er erscheint derb, krystallinisch, oder in knolligen Stücken mit concentrisch strahliger Structur. Seine Qualität ist ungleichförmig; er wird meist nur im Lande und in Nordfrankreich angewendet; der Export nach England scheint aufgehört zu haben.

Die Förderung von Pyrit in Belgien betrug:

Jahr	Tons	Jahr	Tons
1840	500	1875	30 747
1850	4 084	1879	15 577
1860	42 513	1880	7 913
1865	31 818	1881	2 965
1870	28 665	1882	2 555

In Frankreich sind die wichtigsten Lager dasjenige der Rhone (zu Chessy und Sain-Bel) und des Südens (Gard und Ardèche). Die Rhonelager finden sich auf beiden Ufern der Brevenne, eines Nebenflusses der Saône, auf einer Breite von 6 oder 7 km. Das Lager auf dem linken Ufer ist das von Chessy, etwa 9 km lang und mehrere Meter dick. Dieser Pyrit ist hellgelb, sehr krystallinisch und mürbe. Bei der ersten Förderung enthielt er 4 bis 5 Proc.

Analyse des Schwefelkieses.

Bei der Analyse von Pyriten für technische Zwecke kommt in erster Linie nur ihr Gehalt an Schwefel in Betracht, und es ist daher in bei Weitem den meisten Fällen nur üblich, den Schwefelgehalt, allenfalls auch noch den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen. Bei solchen Pyriten, welche später auch auf Kupfer zu verarbeiten sind, kommt selbstredend auch dieses in Anschlag; wo jedoch, wie dies in der Mehrzahl der Fabriken der Fall ist, das Kupfer gar nicht von den Schwefelsäurefabrikanten mit angekauft, vielmehr die Abbrände dem Lieferanten zurückgegeben werden, da wird ebenfalls die Bestimmung des Kupfers in den chemischen Fabriken in der Regel als unnütz unterlassen. Die Beschränkung auf eine Bestimmung des Schwefelgehaltes kann jedoch nur da statthaben, wo es sich um Pyrite von bekannten Fundstätten handelt, deren allgemeine Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen erforscht sind, und bei denen es also nur auf den Gehalt an dem Hauptbestandtheil, den Schwefel, ankommen kann. Absolut nöthig ist eine Schwefelbestimmung, wenn der Pyrit jedesmal nach dem Schwefelgehalt bezahlt wird, wie es sicher am rationellsten scheint. In England wird nicht nur jede Schiffsladung, sondern jede aus dieser an verschiedene Fabrikanten abgegebene Partie für sich untersucht, indem nach rationellen, allbekannten Methoden in Gegenwart von Agenten des Verkäufers in der Fabrik während oder nach der Ablieferung ein großes Durchschnittsmuster gezogen, gehörig verkleinert und reducirt und in beiderseitig versiegelten Flaschen einem gewöhnlich schon im Ablieferungscontracte genannten Handelsanalytiker zugesendet wird, auf dessen Zeugniß hin der Schwefelgehalt bis zum viertel Procent hinab bezahlt wird. Wenn z. B. ein Abschluß für Pyrit zu 6^d „pro Unit" gemacht wird, so bedeutet dies, daß für jedes bei der Analyse gefundene Procent Schwefel die Einheitssumme von 6^d pro Tonne gezahlt wird; also z. B. bei $48\frac{1}{4}$ Proc. Schwefel: $48\frac{1}{4} \times 6^d = 24$ sh. $1\frac{1}{2}$ d. pro Tonne. Man rechnet übrigens dabei allgemein die Tonne zu 21 Centner, statt 20 Centnern, oder, in anderen Worten, man giebt dem Käufer eine Gewichtsreduction von 5 Proc. zu Gute.

Als analytische Methode für Bestimmung des Schwefels wird gegenwärtig wohl meistens die Aufschließung des Pyrites auf nassem Wege durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser angewendet; im Einzelnen gehen aber die Verfahren etwas auseinander. Die Aufschließung wurde früher häufig bewirkt nach der Vorschrift von Fresenius durch rothe, rauchende Salpetersäure; diese ist freilich nicht immer leicht ganz schwefelsäurefrei zu erhalten, und unangenehm zu manipuliren. Man hat daher öfters statt derselben chlorsaures Kali mit Salzsäure, oder, noch besser, mit Salpetersäure von 1,36 specif. Gew. angewendet. Am besten, sichersten und billigsten habe ich immer Königswasser (bereitet aus 1 Thl. rauchender Salzsäure und 3 bis 4 Thln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,4 specif. Gew.) gefunden. Das höchst fein gepulverte und gebeutelte Mineral (das Pulvern sollte zunächst im Stahlmörser oder durch Zerschlagen mit dem Hammer in Papier, dann in einer Achatschale, nicht in einem Porcellan- oder Steingutmörser, wie vielfach in England, ausgeführt werden) wird dann mit

circa 50 Thln. dieses Königswasser übergossen, und, wenn nicht sofort eine Reaction eintritt, auf dem Wasserbade sacht erwärmt, bis eine lebhafte Reaction beginnt, worauf man sofort das Becherglas vom Wasserbade entfernen muß; erst wenn die Reaction wieder sehr schwach geworden ist, stellt man das Becherglas wieder auf das Wasserbad, und findet meist nach höchstens 10 Minuten, daß die Aufschließung eine vollständige ist. Selbstredend muß die Operation in einem geräumigen Becherglase, besser noch in einem Erlenmayer'schen Kolben vorgenommen werden, welche mit einem Trichter oder Uhrglase bedeckt sind, um keinen Verlust durch Ueberspritzen zu haben, und man muß unter einem Dunstabzuge arbeiten, wegen der massenhaft sich entwickelnden sauren Gase. Sollte die Aufschließung auch nach längerem Erwärmen nicht vollständig sein, so müßte man etwas mehr Königswasser zusetzen, und wieder erwärmen; meist wird es jedoch von zu grobem Pulvern herrühren, und man kann dann die Analyse nicht leicht zu Ende führen. Bei dieser Art der Aufschließung, welche sehr schnell und sicher vor sich geht, tritt die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von Schwefel höchst selten ein.

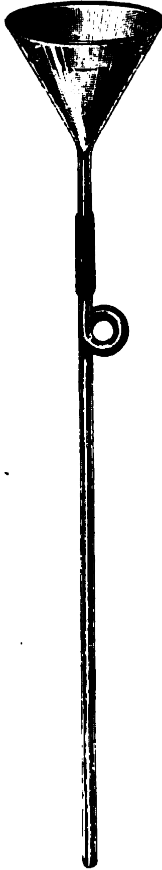
Im Aufschließungsrückstande wird man, neben Kieselsäure und Silicaten, nur allenfalls etwas Blei oder Barium, beide als Sulfate, haben. Obwohl ihr Schwefel auf diese Weise nicht mitbestimmt wird, so thut das nichts zur Sache, da er ohnehin für den Fabrikanten keinen Werth hat. Bleisulfat ist in concentrirten Säuren ziemlich löslich, wird aber durch die spätere Behandlung großentheils abgeschieden.

Man muß nämlich jedenfalls sämmtliche vorhandene Salpetersäure zerstören oder entfernen, weil bekanntlich die Bestimmung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate liefert. Man dampft also das Ganze mit einem Ueberschuß von Salzsäure im Wasserbade [1]) zur Trockniß ein, wobei zugleich sämmtliche etwa löslich gewordene Kieselsäure in unlösliche Form übergeführt werden wird, übergießt die Masse mit ein wenig mehr starker Salzsäure, und wenn beim schwachen Erwärmen damit keine gelben Dämpfe und kein Geruch nach salpetrigen Producten entstehen, so verdünnt man mit heißem Wasser und filtrirt die klare Lösung vom Rückstande ab. Man muß sich dabei hüten, zu viel Salzsäure anzuwenden, weil das Bariumsulfat in concentrirten Säuren in der Hitze nicht ganz unlöslich ist; auf der anderen Seite muß genug Säure da sein, um sämmtliche Eisensalze aufzulösen, worüber man durch die Farbe und das sonstige Verhalten des Lösungsrückstandes in keinem Zweifel gelassen werden wird. Die klare Lösung wird zu vollem Sieden erhitzt, und in sie während des Siedens eine ebenfalls heiße Lösung von Bariumchlorid gegossen, und zwar am besten, damit man nicht einen zu großen Ueberschuß anwende, eine abgemessene Menge einer concentrirten Lösung von bekanntem Gehalte, welche jedenfalls mehr als genügt, um alle vorhandene

[1]) Bei einiger Vorsicht kann man auch ein Sandband anwenden, was sehr fördert, wenn man nur das Gefäß augenblicklich wegnimmt, sobald die Masse eingetrocknet ist; es kann sich dann noch keine Schwefelsäure verflüchtigt haben. Am sichersten ist, zuerst so weit wie möglich auf dem Wasserbade und zuletzt auf dem Sandbade oder auf Asbestpappe abzudampfen.

Schwefelsäure zu fällen. Wenn man auf die angegebene Weise verfährt, so wird man finden, daß das Bariumsulfat sich immer in ganz kurzer Zeit vollständig, mit Hinterlassung einer völlig klaren Flüssigkeit, absetzt, und daß absolut nichts davon durch das Filter geht, wenn man nur ein mäßig gutes Filterpapier anwendet. Es ist durchaus nicht nöthig, das Absitzen längere Zeit dauern zu lassen; wenn so operirt wird, wie angegeben, tritt auch eine nachträgliche Trübung des Filtrates nie ein. Man kann also, was die Arbeit außerordentlich beschleunigt und namentlich in Fabriken von Wichtigkeit ist, die fast siedend heiße Flüssigkeit 20 bis 30 Minuten nach dem Fällen auf das Filter bringen. Die Bunsen'sche Filtrirvorrichtung mit Absaugen durch eine Wasserluftpumpe ist dafür ein wenig zu stark wirkend; dagegen bedient man sich mit vorzüglichem Erfolge eines schon vor vielen Jahren von Piccard angegebenen einfachen Hülfsmittels, welches auch für andere Fälle bei analytischen Operationen ausgezeichnete Dienste leistet, nämlich eines durch ein Kautschukröhrchen an den Trichter angesetzten Verlängerungsrohres mit einer, einen zusammenhängenden Strahl befördernden, schlingenartigen Biegung (Fig. 4). Der gerade Theil desselben unterhalb der Schlinge darf etwa 20 bis 25 cm lang sein; das Filter muß dicht an die Wand des Trichters angedrückt werden, damit keine Luft eingesaugt werde. Bei Anwendung dieser nicht so gewaltsam wie die Wasserluftpumpe saugenden Vorrichtung läuft die Flüssigkeit, so lange nicht zu viel Niederschlag auf dem Filter ist, in zusammenhängendem Strahle durch.

Fig. 4.



Uebrigens braucht man selbst diese Vorrichtung gar nicht, wenn man gute, im Winkel von 60° geneigte Trichter mit nicht zu weitem Ablaufrohr hat, und wenn man das Filter so einsetzt, daß nach dem Anfeuchten keine Luftblasen zwischen ihm und der Trichterwand zurückbleiben; dann wird die heiße Flüssigkeit stets das ganze Trichterrohr anfüllen und sehr schnell ablaufen.

Man gießt zunächst nur die klare Flüssigkeit, so weit irgend möglich, von dem dicht zusammengesetzten, körnigen Niederschlage ab, übergießt diesen mit siedendem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, kocht einen Augenblick auf, und wird nach zwei Minuten wieder decantiren können. Dies wiederholt man, jedoch ohne weiteren Zusatz von Salzsäure, noch zwei- oder dreimal, spült dann den Niederschlag auf das Filter und wird schon nach ganz kurzem Auswaschen das Filtrat völlig neutral und frei von aufgelösten Stoffen finden. Man trocknet dann das Filter, verbrennt dasselbe nach Absonderung des Niederschlages, am besten gleich im seitlich geneigten Platintiegel selbst, giebt den Niederschlag hinzu, glüht nicht zu heftig und berechnet für 100 Thle. des gefundenen Bariumschwefels 13,734 Schwefel. Das geglühte Bariumsulfat soll nicht zu-

sammengebacken sein, soll beim Anfeuchten nicht alkalisch reagiren, und beim Erwärmen mit etwas verdünnter Salzsäure und Filtriren kein Barytsalz in Lösung gehen lassen.

Gewöhnlich zeigt es sich, selbst wenn die Lösung vor der Fällung ziemlich stark sauer war, daß der Niederschlag durch mitgerissenes Eisenoxyd oder basisches Ferrisulfat gelblich gefärbt ist, welches sich auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht aus ihm entfernen läßt. Obwohl dies die Anwesenheit einer Verunreinigung im Bariumsulfat erweist, welche das Endergebniß zu hoch ausfallen lassen sollte, so zeigt es sich doch in der Wirklichkeit, daß die Ergebnisse zu niedrig sind. Die Ursache dieses anscheinenden Widerspruches sind von Jannasch und Richards erforscht worden (Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 321), welche fanden, daß in Gegenwart von Eisen sich ein Bariumeisensulfat niederschlägt, welches beim Glühen langsam einen Theil seiner Schwefelsäure abgiebt. Wenn das Glühen außerordentlich lange fortgesetzt wird, kann der so entstehende Irrthum ein volles Procent Schwefel oder noch darüber ausmachen; aber ich habe gezeigt (ebendas. **40**, 239 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 473), daß bei der gewöhnlichen Arbeitsweise der Irrthum 0,18 Proc. nicht übersteigt, weshalb die oben von mir beschriebene Methode immer anwendbar bleibt, wo nicht die vollste Genauigkeit erfordert wird und wo schnell gearbeitet werden soll. Westmoreland (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 84) behauptet sogar, daß die Ergebnisse meiner älteren mit denen meiner neueren Methode (s. u.) vollkommen übereinstimmen; doch muß ich dem widersprechen.

Wo die größtmöglichste Genauigkeit und Vermeidung von Fehlern erfordert wird, also z. B. bei der Untersuchung eines einen großen Posten vertretenden Durchschnittsmusters, da wird es nothwendig, den störenden Einfluß des Eisens zu entfernen. Dies kann sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege geschehen. Der trockene Weg wird von Fresenius empfohlen (Ztschr. f. anal. Chem. **16**, 335). Er schreibt vor: Aufschließung des Pyrits durch Schmelzen mit 20 Thln. einer Mischung von 2 Thln. trockenem, völlig schwefelsäurefreiem Natriumcarbonat und 1 Thl. eben solchem Kaliumnitrat, Einleiten von Kohlensäure in die Lösung zur Fällung des Bleies, Kochen des Rückstandes mit Sodalösung und dann mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Abdampfen damit zur Austreibung der Salpetersäure, worauf wie gewöhnlich weiter verfahren und mit Chlorbarium gefällt wird. Dieses Verfahren ist viel umständlicher und langwieriger, als die unten beschriebene nasse Methode, und verursacht starken Angriff der anzuwendenden Platintiegel. Ein Nachtheil desselben ist es auch, daß dabei nicht nur der Schwefel des Eisen- und Kupfersulfurets, sondern auch derjenige des Bleiglanzes und Schwerspaths mit bestimmt werden, welche für die Schwefelsäurefabrikation vollkommen nutzlos sind [1]). Auch kann man nicht so gut Leuchtgas zum Aufschließen anwenden, weil dessen Schwefelgehalt einen Irrthum verursachen kann; deshalb werden besonders zu diesem Zwecke construirte Spirituslampen vorgeschrieben. Dies kann man allerdings vermeiden, wenn man den Platin-

[1]) Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Bleisulfat vergl. meine Mittheilung in Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 96.

tiegel nicht in einem Drahtdreieck, sondern in einem entsprechenden Loche eines Stückes Asbestpappe aufhängt, wo dann die Verbrennungsproducte des Gases seitlich abgeführt werden.

Hayes hat in sehr undeutlicher Weise [Wagner's Jahresb. f. 1875 (21), 292] eine Aufschließungsmethode für Pyrit mit alkoholischem Natron und Kalk beschrieben, deren Vortheile in keiner Weise in die Augen springen.

Fahlberg und Iles (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1187) empfehlen, das Schwefelmetall mit Aetzkali (mindestens 25 g auf 0,1 g Schwefel) in einem Silbertiegel zu schmelzen, auszulaugen, im Filtrat die niederen Oxydationsstufen des Schwefels mit Bromwasser zu oxydiren und mit Chlorbarium zu fällen.

Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 329) erhitzt den Pyrit mit einem Gemenge von Natriumbicarbonat und Magnesia auf dunkle Rothgluth, laugt die Masse mit Wasser aus, leitet Kohlensäure ein und bestimmt die Schwefelsäure auf gewöhnlichem Wege. J. Pattinson (ebendas., p. 724) zeigte, daß dieses Verfahren genau dieselben Resultate wie das meinige giebt (natürlich nur bei Abwesenheit von Bleiglanz und Schwerspath, was gegen Clark's Verfahren spricht).

Angesichts des Umstandes, daß eine nasse Aufschließungsmethode viel bequemer als eine trockene ist, habe ich ein Verfahren ausgearbeitet, welches auch auf nassem Wege den durch die Gegenwart von Eisen verursachten Irrthum vermeidet. Dieses Verfahren wurde zuerst in der Ztschr. f. anal. Chem. 1880, S. 419 beschrieben, und ist seitdem sehr allgemein zu Handelsanalysen von Pyrit angewendet worden. Die von Jannasch und Richards (Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 321) gegen mein Verfahren gemachten Einwürfe sind von ihnen selbst zurückgezogen worden (ebendas. **40**, 236), und sind vollkommen widerlegt worden durch Versuche, welche in meinem Laboratorium von zwei unabhängigen Beobachtern angestellt wurden (Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 473). Daher darf das jetzt zu beschreibende Verfahren als das genaueste der bekannten für die Bestimmung des Schwefels im Pyrit angesehen werden, wo es wünschbar ist, den Schwefel des Bleiglanzes und Schwerspathes nicht mit zu bestimmen; zugleich ist es sehr leicht und schnell auszuführen, wenn die folgenden Anweisungen genau beachtet werden.

Etwa 0,5 g Pyrit werden mit 10 ccm einer Mischung von 3 Vol. Salpetersäure und 1,4 specif. Gew. und 1 Vol. starker Salzsäure, beide natürlich vollkommen frei von Schwefelsäure, in der oben beschriebenen Weise aufgeschlossen, so daß kein Verlust durch Spritzen stattfindet. Man erwärmt von Zeit zu Zeit, bis die Aufschließung beendigt ist, dampft auf dem Wasserbade und schließlich auf Asbestpappe u. dergl. zur Trockniß ein, setzt 5 ccm Salzsäure zu, verdampft nochmals (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entstehen sollten), setzt 1 ccm Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht mit heißem Wasser. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; er kann außer Kieselsäure und Silicaten die Sulfate von Barium, Blei und selbst Kalk enthalten, deren nutzloser Schwefel absichtlich vernachlässigt wird. Filtrat und Waschwässer werden mit Ammoniak, unter Vermeidung eines größeren Ueberschusses, gesättigt, und 10 Minuten bei mäßiger

Wärme digerirt; die Flüssigkeit sollte bis zuletzt sehr deutlich, nicht nur schwach, nach Ammoniak riechen. (Anderenfalls kann der Niederschlag basisches Ferrisulfat enthalten.) Der Niederschlag von Eisenhydroxyd wird noch warm abfiltrirt, unter Anwendung eines Trichters mit einem Winkel von genau 60°, und einem nicht zu weiten Abflußrohre, welches von der ablaufenden Flüssigkeit vollkommen gefüllt wird, oder mit einem Piccard'schen Rohre (S. 44) oder aber einer Filterpumpe. Das Filtrirpapier sollte hinreichend dicht, aber schnell wirkend sein; das Filter muß an der Trichterwand genau anliegen, so daß zwischen Papier und Glas kein Canal bleibt. Zuerst gießt man die heiße Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und spült diesen dann mit siedendem Wasser auf das Filter. Das Auswaschen wird mit heißem Wasser in der Art fortgesetzt, daß jedesmal der ganze Niederschlag vollständig zu einem Brei aufgerührt wird, und sich keine Canäle bilden. Bei Beobachtung dieser Vorschriften kann das Auswaschen in einer halben bis einer Stunde beendigt sein, und bleibt keine Spur von Schwefelsäure im Niederschlage. Das Gesammtvolum im Filtrat und Waschwässern braucht 200 bis 250 ccm nicht zu überschreiten, so daß man nicht durch Eindampfen zu concentriren braucht, was allerdings geschehen muß, wenn das Volum über 250 ccm steigt. Das Ende des Auswaschens wird angenommen, wenn 1 ccm bei Zusatz von Chlorbarium auch nach einigen Minuten kein Opalisiren zeigt. (In besonders wichtigen Fällen empfiehlt es sich zur Controle, den Eisenoxydniederschlag zu trocknen, mit reiner Soda zu schmelzen, mit Wasser auszulaugen und die Lösung nach dem Ansäuern mit Chlorbarium zu versetzen, welches keine Trübung hervorrufen soll.) Die klare Flüssigkeit, welche nunmehr sämmtliche Schwefelsäure in Verbindung mit Ammoniak enthält, wird mit reiner Salzsäure in sehr geringem Ueberschuß angesäuert, zum Sieden erhitzt, der Brenner entfernt, und 20 ccm einer zehnprocentigen Lösung von Chlorbarium, die man vorher erhitzt hat, zugegossen. Diese Menge, welche jedenfalls für 0,5 g Pyrit ausreicht, wird in einem mit einer Marke versehenen Reagircylinder ungefähr abgemessen und gleich in demselben erhitzt. Man sehe darauf, keinen allzu großen Ueberschuß von Chlorbarium anzuwenden, weil dann die Resultate bis um 1 Proc. zu hoch ausfallen können. Nach erfolgtem Zusatz läßt man die Flüssigkeit eine halbe Stunde stehen, worauf der Niederschlag vollkommen abgesetzt sein sollte. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und das Auswaschen durch Decantiren mit siedendem Wasser fortgesetzt, wie auf S. 44 angegeben, wo auch das Glühen des Niederschlages beschrieben ist. Der geglühte Niederschlag soll vollkommen weiß und im Zustande von losem Pulver sein; 1 Gewthl. desselben ist gleich 0,13724 Schwefel. Die Genauigkeit meiner neuen Methode und die vollkommene Uebereinstimmung der Ergebnisse (bei reinen Erzen) mit der trockenen Aufschließungsmethode von Fresenius ist von Pattinson bestätigt worden, welcher zugleich auf die weitaus größere Bequemlichkeit meiner Methode hinweist (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 21).

Manche Chemiker ziehen dem von mir vorgeschriebenen Säurengemisch eine Lösung von Brom in Salzsäure vor, aber ich habe dieses Reagens nicht vortheilhaft gefunden. Drown (Chem. News 43, 89) erhitzt den Pyrit mit Natronlauge von 1,25 specif. Gew., setzt vorsichtig Brom im Ueberschuß zu, säuert mit Salzsäure an und verdampft zur Trockniß.

Der Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat durch Gewichtsanalyse ziehen Manche die Titrirung mit Normallösung von Chlorbarium vor. Dies ist zuerst von Wildenstein empfohlen worden (Ztschr. f. anal. Chem. 1, 432); später, im Besonderen gerade für Pyrit, von Teschemacher und Smith (Chem. News 24, 61 und 66; vergl. auch Glendinning und Edger, ebendas., S. 140). Obwohl dieses Verfahren, trotz einer gegentheiligen Aeußerung, ganz sicher nicht genauer als die Gewichtsanalyse, und in den meisten Händen weniger genau als diese ist, und obwohl es wohl nur von wenigen Chemikern in wichtigen Fällen angewendet wird, so wollen wir es doch hier beschreiben, da es in vielen Fabriken zur Bestimmung des Sulfats in Rohsoda und zuweilen auch zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit, Blende, Röstrückständen u. dergl. für innere Fabrikszwecke angewendet wird.

Man kocht die Flüssigkeit in einer Porcellanschale, setzt Chlorbariumlösung aus einer Bürette zu und filtrirt von Zeit zu Zeit einige Tropfen (mit einem Glasrohr entnommen) durch ein ganz kleines Filterchen auf eine Glasplatte mit schwarzer Unterlage, auf welche eine Anzahl Tropfen von verdünnter Schwefelsäure und andererseits von Chlorbarium aufgesetzt sind. Wenn das Filtrat noch mit einem Chlorbariumtropfen eine auf dem schwarzen Grunde leichter sichtbare Trübung giebt, so wirft man das Filterchen in die Porcellanschale zurück und setzt mehr Chlorbariumlösung aus der Bürette zu, probirt wieder u. s. f. Man hört auf, wenn ein filtrirter Tropfen sowohl mit Schwefelsäure als mit Chlorbarium eine ganz leichte Trübung giebt. Die Arbeit wird sehr erleichtert, wenn man die von Wildenstein angegebene, in Fig. 5 dargestellte Vorrichtung anwendet. Die angesäuerte Lösung wird in ein Gefäß A geschüttet, bestehend aus einer Flasche mit abgesprengtem Boden u. dergl., durch deren Stopfen eine gebogene Röhre B durchgeht, welche unten mit einem Quetschhahn l, oben mit einem abwärts gebogenen Trichter f endigt. Der letztere, welcher Glockenform haben muß, ist verschlossen mit zwei Scheiben Filtrirpapier und einem über Alles gebundenen Stückchen Leinengaze, und die Flüssigkeit muß über dem Ganzen stehen. Diese Vorrichtung gestattet es, nach Belieben einige Tropfen klarer Flüssigkeit abzuziehen, welche man in ein Reagensrohr laufen läßt und mit einem Tropfen Chlorbariumlösung versetzt. Natürlich muß man erst einige Cubikcentimeter aus dem Rohr B entnehmen und nach A zurückgießen, ehe man das eigentliche Pröbchen entnimmt, und nach der Probe muß man die Flüssigkeit immer wieder nach A zurückgießen. Wenn man zufällig den Endpunkt der Reaction überschritten hat, setzt man einige Cubikcentimeter titrirter Schwefelsäure zu und zieht deren Betrag nachher wieder ab.

Fig. 5.



C. und J. Beringer (Chem. News 59, 41) titriren mit Chlorbarium nach Zusatz von Natriumacetat in Essigsäure.

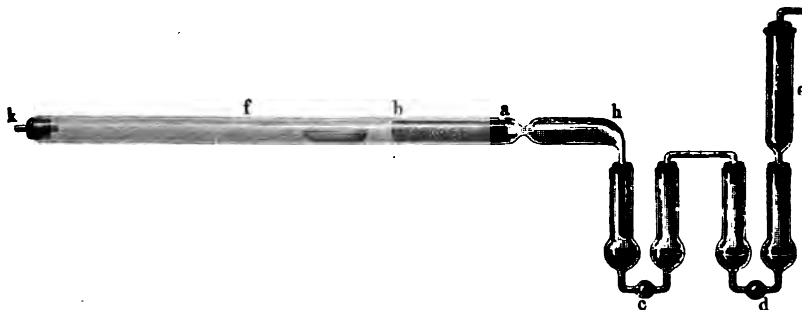
In den Lehrbüchern von Fresenius und Mohr sind verschiedene andere volumetrische Methoden zur Bestimmung von Sulfaten beschrieben von Carl Mohr, Ad. Clemm, Wildenstein (2. Meth.), Schwarz, Pappenheim;

aber sie sind complicirter und nicht genauer als die directe Titrirung mit Chlorbariumlösung, wie sie eben beschrieben worden ist. Wir geben daher hier nur eine dieser Methoden, welche nützlich zu sein scheint. Wilsing (Chem. Ind. 1886, S. 25) setzt zu der neutralen Lösung eines Sulfates, welche in einer Porcellanschale kocht, eine 4procentige Lösung von Chlorbarium von genau bekanntem Gehalt, dann einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn und eine 2procentige Lösung von Soda; sowie das letzte Chlorbarium als $BaCO_3$ niedergeschlagen ist, wird die Flüssigkeit roth, so daß die Soda als Maß für die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure dient. Wenn die zu prüfende Lösung sauer oder alkalisch reagirt, muß man sie vorher durch Soda oder Salzsäure genau neutralisiren, ebenfalls unter Anwendung von Phenolphtaleïn.

L. W. Andrews (Chem. Zeit. Rep. 1889, S. 39) arbeitet mit Bariumchromat, so daß er schließlich freie Chromsäure mit Natriumthiosulfat austitriren kann.

Verschiedene Methoden sind zur Bestimmung des nutzbaren Schwefels von Schwefelerzen vorgeschlagen worden, d. h. desjenigen Antheils, welcher in

Fig. 6.



Form von SO_2 und SO_3 verflüchtigt werden kann. W. G. Mixter (Amer. Chem. J. 2, 396) verbrennt den Pyrit im Sauerstoffstrome und leitet die Dämpfe in ein Gemenge von Brom und wässeriger Salzsäure. Einen ähnlichen Weg empfiehlt Zulkowsky (Fischer's Jahresb. 1881, S. 160) auch für Gasreinigungsmasse. Letztere enthält stets Sägespäne, Theer und wechselnde Mengen von Kalk, welcher bei der Verbrennung Schwefel zurückhält, so daß eine Bestimmung des Gesammtschwefels für praktische Zwecke nutzlos ist. Der dazu benutzte Apparat, Fig. 6, enthält ein 60 cm langes Verbrennungsrohr, das bei *a* verengt ist und am Ende in eine lange, nicht zu dünne und schließlich abwärts gebogene Röhre ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* befindet sich eine Schicht Platinasbest von 20 bis 25 cm Länge, und 7 oder 10 cm davon entfernt kommt ein Porcellanschiffchen mit etwa 0,4 g Gasreinigungsmasse oder Pyrit. Das Ende *k* ist mit einem Sauerstoffgasbehälter verbunden. Die Absorption der Dämpfe erfolgt in den beiden Dreikugel-Röhren *c* und *d* von 8 cm Höhe und der mit Glaswolle gefüllten Röhre *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird dargestellt durch Auflösung von 180 g (mit Alkohol von Sulfaten gereinigtem) Aetzkali in Wasser, Zusatz von 100 g Brom unter Abkühlung und Verdünnung auf 1 Liter.

30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* sollte damit benetzt sein. Zuerst erhitzt man das Röhrenstück zwischen *a* und *b*, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff durchleitet; dann erhitzt man das Schiffchen von rechts nach links zu, zuletzt das Rohr bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom muß viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, daß irgend welche SO_3 der Absorption entgehen könnte. So lange als bei *h* ein Beschlag entsteht, muß man ihn mit einem Bunsenbrenner in die Vorlage treiben. Wenn dies aufhört (meist nach etwa einer Stunde), ist der Versuch beendigt. Man nimmt dann die Vorlagen ab, wäscht sie aus und gewinnt die in *h* zurückbleibende Säure durch mehrmaliges Aufsaugen von Wasser. Alle Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, zur Zersetzung des unterbromigsauren Kalis erhitzt, nach Bedarf concentrirt und die Schwefelsäure in gewöhnlicher Art durch Chlorbarium ausgefällt.

Man kann die Methode von Mixter und Zulkowsky viel bequemer machen, wenn man in den Vorlagen Wasserstoffsuperoxyd anwendet und die darin zurückgehaltene Schwefelsäure entweder gravimetrisch oder alkalimetrisch bestimmt. Im ersteren Falle muß man natürlich den Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds an Schwefelsäure, im letzteren die schon vorher vorhandene Acidität kennen.

Jannasch (J. f. prakt. Ch. [2] **40**, 237) erhitzt Pyrit in einer Mischung von Luft oder Sauerstoff mit Salpetersäuredämpfen und absorbirt die Dämpfe von SO_2 und SO_3 in Bromwasser. (Man muß beachten, daß vor der Bestimmung der Schwefelsäure alle Salpetersäure ausgetrieben werden muß, weil sonst das Bariumsulfat hartnäckig Nitrat zurückhält.)

Graeger (Dingl. polyt. Journ. **241**, 53) erhitzt Pyrit mit metallischem Eisen, zersetzt das entstehende FeS mit verdünnter Salzsäure und titrirt das entweichende H_2S durch Einleiten in Jodlösung. Treadwell (Berl. Ber. **24**, 1937) hat diese Methode weiter ausgearbeitet und auf andere Sulfide ausgedehnt. Man kann bei derselben den Schwefelwasserstoff natürlich auch nach Eliasberg (Zeitschr. f. analyt. Ch. 1887, S. 240) in Wasserstoffsuperoxyd auffaugen und die gebildete Säure alkalimetrisch bestimmen.

Rasche Bestimmungsmethoden für Schwefel und Pyrit sind vielfach vorgeschlagen worden, jedoch ist keine derselben genau genug für Handelsanalysen, und manche derselben nicht einmal brauchbar zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden.

Die sogenannte mechanische Schwefelkiesprobe von Anthon (Dingl. polyt. Journ. **161**, 115) ist zu roh und unzuverlässig auch nur für ganz ungefähre Bestimmungen; man soll in einer Glasröhre den Unterschied zwischen 8 g zusammengerütteltem feinem Pulver von reinem Schwefelkies, dann von 8 g feinem Quarzpulver beobachten, das entsprechende Röhrenstück in 50 Theile theilen und ein zu prüfendes Kieserz danach bis auf 2 Proc. bestimmen können, wenn man wieder 8 g davon in die Röhre bringt.

In den Freiberger Fabriken mengt man, nach Schwarzenberg, 1 g fein geriebenen Kies mit 2 g wasserfreiem Natriumcarbonat und ebensoviel Salpeter, schmilzt das Gemenge in einem kleinen eisernen Schälchen in einem rothglühenden

Muffelofen zusammen, löst es in heißem Wasser auf und filtrirt in ein Becherglas, in dem sich Salzsäure zur Sättigung der überschüssigen Soda befindet. Dann läßt man kurze Zeit sieden und bestimmt die Schwefelsäure darin durch titrirte Chlorbariumlösung. Es handelt sich also hier nur um eine trockene Aufschließung nach längst bekannter Methode gegenüber der nassen mit Königswasser. Nach Liebig (Post, Techn. chem. Anal., 2 Aufl., **1**, 677) soll diese Methode schnell und leicht auszuführen und für Fälle geeignet sein, wo keine große Genauigkeit erfordert wird.

Nach Pelouze (Compt. rend. **53**, 685; Ann. de chim. et de phys. [3] **63**, 415; Wagner's Jahresber. f. 1861, S. 148) soll man den fein gepulverten Pyrit mit chlorsaurem Kali, Kochsalz und einer genau gewogenen Menge von Natriumcarbonat mengen und glühen, wobei man sich eines eisernen Löffels bedienen kann. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, ausgewaschen und die nicht in Sulfat verwandelte Soda auf alkalimetrischem Wege bestimmt. Dieses Verfahren wird in französischen Werken noch bis in die neueste Zeit hinein empfohlen, trotzdem viele Chemiker seine Ungenauigkeit constatirt und zum Theil seine Fehlerquellen nachgewiesen haben, wie Barreswil, Bottomley, Bocheroff, Lunge und besonders Kolb (Notes sur l'essai des pyrites de fer, 1869; bei Hasenclever a. a. O. S. 164). Kolb fand die Fehlerquelle einerseits in der Bildung von Natriumsilicat, andererseits in der Zersetzung des Kaliumchlorats bei Gegenwart von Eisenoxyd in Chlor, Sauerstoff und Aetzkali. Neue, in des Verfassers Laboratorium von H. Rey gemachte Versuche zeigen ebenfalls, daß die Methode unrichtig ist, selbst wenn man den von Pelouze zugegebenen „constanten Fehler“ von 1 bis 1,5 Proc. in Rechnung zieht. Namentlich ist es kaum möglich, mechanischen Verlust durch Spritzen bei der Schmelze zu vermeiden.

Dies wird allerdings vermieden bei der von Kolb (J. pharm. chim. [IV] **10**, 401) für Pyritabbrände vorgeschlagenen Methode. Er erhitzt 5 bis 10 g Erz mit 5 g reinem Natriumcarbonat in 50 g Kupferoxyd 15 Minuten in einer Eisenschale auf dunkle Rothgluth, unter Umrühren, laugt die Masse aus und bestimmt die nicht verbrauchte Soda auf volumetrischem Wege. Die in des Verfassers Laboratorium vorgenommenen Versuche zeigten, daß kein Spritzen eintritt, aber daß man nicht zu lange erhitzen darf, um die Bildung von Silicaten zu vermeiden. Die Auslaugung der großen Masse von Kupfer- und Eisenoxyd ist langwierig und die Methode ist durch den Verbrauch von 50 g Kupferoxyd für jeden Versuch etwas kostspielig; auch sind die Ergebnisse nicht besonders gut (s. u.).

Die beste Methode zur Analyse von Abbränden ist die von J. Watson (J. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 305). Man mischt 2 bis 3 g davon mit 1 bis 2 g Natriumbicarbonat von bekanntem Titer, erhitzt das Gemisch 5 bis 10 Minuten in einem Nickel-, Porcellan- oder Platintiegel mittelst einer kleinen Bunsenflamme, rührt und erhitzt nochmals 15 Minuten mit etwas stärkerer Flamme, behandelt mit heißem Wasser, filtrirt und wäscht aus. Die Lösung wird mit Salzsäure und Methylorange titrirt; der Titerverlust gegenüber dem ursprünglichen Gehalt des Bicarbonats ist ein Maß für das gebildete Sulfat. Die entweichende Kohlen-

säure hält die Masse porös; Spritzen tritt nicht ein und die Auslaugung der geringen Masse geschieht leicht und schnell.

In des Verfassers Laboratorium angestellte Versuche (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 239) zeigten, daß Watson's Verfahren mit den Resultaten der genauen Gewichtsanalyse vollkommen übereinstimmende Zahlen giebt, während nach Pelouze's Verfahren selbst bei Abbränden die Ergebnisse zu niedrig ausfielen und auch Kolb's Verfahren nicht zuverlässig war.

Bestimmung der anderweitigen Bestandtheile von Pyriten.

Gewöhnlich genügt es, den Schwefelgehalt eines Pyrits zu bestimmen, wenn dessen Natur sonst bekannt ist. Wenn man dagegen mit einem Pyrit von unbekannter Zusammensetzung zu thun hat, so ist zur Beurtheilung seines Werthes für die Schwefelsäurefabrikation eine vollständige, nach den gewöhnlichen Regeln der Mineralanalyse ausgeführte Bestimmung aller seiner Bestandtheile unerläßlich. Wenn z. B. der Pyrit kohlensauren Kalk erhält, so wird dieser beim Rösten eine äquivalente Menge von Schwefelsäure binden; war Gyps von Anfang an vorhanden, so wird dessen Schwefelsäure auch von der gefundenen Menge des Schwefels abzurechnen sein. Wenn Blei beim Aufschließen in Lösung gegangen ist, so wird man rechnen müssen, daß eine ihm äquivalente Menge Schwefel verloren geht, und ganz ebenso ist dies mit dem Zink der Fall, weil die Sulfate dieser beiden Metalle sich bei der Temperatur des Pyritofens so gut wie gar nicht zersetzen. Häufig wird man auch auf Arsen prüfen müssen, und selbst Kieselsäure kann von Wichtigkeit sein, einmal, weil man bei viel Kieselsäure „explosive“ Eigenschaften des Pyrits (s. S. 37) befürchten muß, und zweitens, weil im Falle von kupferhaltigem Pyrit die Kieselsäure bei größerer Menge den Werth der Abbrände verringert. Selbst auf Silber und Gold wird manchmal im Pyrit durch analytische Methoden gefahndet (s. z. B. in Bezug auf Gold Chemical News **26**, 63; **34**, 94, 132, 152, 172), aber man kann nicht sagen, daß dadurch der Handelswerth der Pyrite irgendwie beeinflußt wird.

Jedenfalls können wir hier nicht auf die Bestimmung dieser Substanzen eingehen, nicht einmal auf diejenige des Kupfers[1]), obwohl in den meisten Fällen dasselbe einen großen Theil des Werthes eines Pyrits ausmacht. Ich verweise im Besonderen auch noch auf das von mir im Auftrage des Vereins der deutschen Sodafabrikanten herausgegebene „Taschenbuch für Sodafabrikation ꝛc.“. Wir machen nur mit Arsen eine Ausnahme, weil für die Bestimmung desselben im Pyrit besondere Methoden ausgearbeitet worden sind, welche sich in den gewöhnlichen Handbüchern nicht vorfinden.

Das zu Freiberg angewendete (von Reich ausgearbeitete) Verfahren ist folgendes. Man digerirt etwa 0,5 g fein gepulverten Pyrit in einem Porcellantiegel, der mit einem Uhrglase bedeckt ist, bei mäßiger Wärme mit concentrirter

[1]) Eine ungemein ausführliche Arbeit über die Bestimmung von Kupfer im Pyrit, namentlich auch den „Cornish assay“, ist von Westmoreland gegeben worden (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 49); Kritik darüber ebenda, S. 277.

Salpetersäure, bis der Rückstand hellfarbiger und der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden ist. Hierauf erhitzt man den Tiegel auf dem Sandbade bis zur Verjagung des Säureüberschusses, aber nicht bis zur Trockniß, setzt 4 g Soda dazu, trocknet auf dem Sandbade vollständig aus und erhitzt, bis der Inhalt des Tiegels 10 Minuten lang in ruhigem Schmelzen gewesen ist. Man laugt die Schmelze mit heißem Wasser und filtrirt; das Filtrat enthält alles Arsen als arsensaures Natron. Man säuert mit Salpetersäure an, erwärmt zwei Stunden auf dem Sandbade zur Austreibung aller Kohlensäure, setzt eine genügende Menge Silbernitrat zu und neutralisirt sorgfältig mit verdünntem Ammoniak. Der rothbraune Niederschlag von arsensaurem Silber wird filtrirt, gewaschen, getrocknet, so gut wie möglich vom Filter abgenommen, das Filter in einer Muffel eingeäschert, der Niederschlag und eine genügende Menge Probirblei zugegeben und das Silber durch Cupellation bestimmt. 100 Thle. Silber entsprechen 23,15 Thln. Arsen.

Leroy M. McCay hat diese Methode ungemein vereinfacht (Chem. News **48**, 7), indem er den Ueberschuß des Silbers nach Volhard's Methode bestimmt. Später (Amer. Chem. Journ. 8, Nr. 2) empfahl er als noch besser, das Ag_3AsO_4 in verdünntem Ammoniak aufzulösen und entweder das Silber in der Lösung nach Volhard's Methode mit Rhodanammonium zu bestimmen, oder einzudampfen, zu trocknen und den Rückstand in einer dünnen Platinschale zu wägen. — Wenn man das Arsen als As_2S_5 niederschlagen will, was sonst eine langwierige Operation ist, so empfiehlt McCay (Amer. Chem. J. **9**, Nr. 3 und **10**, Nr. 6), die Lösung in einen Kolben mit gut passendem Stopfen zu gießen, mit HCl anzusäuern, mit frisch gekochtem Wasser beinahe ganz aufzufüllen, H_2S bis zur Sättigung einzuleiten, den Stopfen einzusetzen und zu befestigen und das Ganze in einem Wasserbade eine Stunde lang zu erhitzen. Alsdann wird alles Arsen als Pentasulfid niedergeschlagen sein, welches keinen freien Schwefel enthält.

Clark (J. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 352) empfiehlt folgende Methode als besonders geeignet zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Arsen in an Schwefel reichem Pyrit. Man mischt 3 g Pyrit in einem Platintiegel mit 12 g einer Mischung von gebrannter Magnesia und Aetznatron, erhitzt 10 Minuten bei mäßiger Hitze, zieht die gesinterte Masse mit kochendem Wasser aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an (wobei sich viel H_2S entwickelt), kocht einige Minuten und sättigt mit H_2S, welches alles Arsen als Sulfid niederschlägt. Den Niederschlag wäscht man, extrahirt das Schwefelarsen mit Ammoniak, verdampft die Lösung zur Trockne, löst in starker Salpetersäure auf und bestimmt das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia, oder, wie oben beschrieben, mit Silberlösung. Oder aber man reducirt die geglühte Masse nach Neutralisation mit Salzsäure durch Kupferchlorür, destillirt die Lösung langsam in Wasser, und wiederholt dies zweimal mit starker Salzsäure, wodurch alles Arsen als $AsCl_3$ übergeht und entweder durch H_2S niedergeschlagen oder mit Jod titrirt werden kann. Clark weist auf die Nothwendigkeit hin, alle Reagentien sorgfältig auf Arsen zu prüfen, wovon er 0,02 Proc. selbst im käuflichen Aetznatron fand.

Es sei noch auf die Verfahren von Nahnsen (Chem. Ztg. **11**, 692) und von H. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1884, S. 34) verwiesen.

3. Andere Schwefelmetalle.

Der eigentliche Schwefelkies hat so gut wie gar keine anderweitige Verwendung, abgesehen eben von seiner Bedeutung als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation, und er wird fast ausschließlich speciell für diesen Zweck gefördert. In manchen Fällen kann allerdings der Röstrückstand auf Eisen verarbeitet werden, was aber immer Nebensache bleibt. Bei dem kupferhaltigen Schwefelkiese steht die Sache schon so, daß der Schwefelgehalt desselben nur einen Theil, aber allerdings einen wesentlichen Theil seines Werthes ausmacht. Wie die Preisverhältnisse des Kupfers stehen, würde die Verhüttung von daran so armen Erzen, als die, um welche es sich hier handelt, nicht lohnen, abgesehen von dem unerträglichen „Hüttenrauche“ bei der unvermeidlichen Röstung, wenn der Grundpreis solcher Erze nicht ein sehr mäßiger wäre, und dies ist eben nur dadurch ermöglicht, daß die Schwefelsäurefabrikanten einen Theil des Preises bezahlen, was sie auch ganz gut können, da die kupferhaltigen Pyrite gewöhnlich gerade zu den gutartigsten gehören, was ihr Verhalten im Pyritofen betrifft, und dem Schwefelsäurefabrikanten im Verhältnisse ihres Schwefelgehaltes ebensoviel werth sind, als die besten kupferfreien Pyrite.

Anders steht es nun freilich mit den meisten anderen geschwefelten Erzen, welche in der Hüttenpraxis vorkommen, also der Zinkblende, dem Bleiglanz, den vielen gemischten Erzen, welche die obigen Mineralien neben Eisenkies und Kupferkies enthalten, den reicheren Kupferkiesen selbst und endlich den sogenannten „Hüttenproducten“ oder „Steinen“, Bleistein, Kupferstein ꝛc. Auch diese bedürfen zu ihrer metallurgischen Verwerthung einer Röstung, wobei sich schweflige Säure entwickelt; aber die Verhältnisse liegen dabei anders, als bei einem guten Eisenkiese, ob derselbe einige Procente Kupferkies enthalte oder nicht. Im Allgemeinen sind alle diese Erze und Producte viel ärmer an Schwefel als die gewöhnlichen guten Pyrite, und sind schon darum schwieriger in solcher Weise zu rösten, daß die Röstgase nützlich verwendet werden können, weil die Wärmeentwickelung durch Verbrennung ihres eigenen Schwefels nicht mehr hinreicht, um den Proceß lebhaft zu unterhalten. Es mußte eine äußere Veranlassung dazu kommen, um die betreffenden Hütten mächtiger anzuspornen, an eine Verwerthung der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure zu gehen, und diese lag in den Verwüstungen, welche durch den „Hüttenrauch“ in der Umgebung der Hütten weit und breit angerichtet wurden. Die dadurch verursachten Entschädigungsforderungen, Processe und Maßregeln der Behörden machten es schließlich den Hütten an sehr vielen Orten unmöglich, in der alten Weise fortzuarbeiten, und obwohl es anfangs den Anschein hatte, als könne man die schweflige Säure in diesem Falle gar nicht oder nur mit pecuniärem Verlust zu Schwefelsäure condensiren, so ist doch die Technik dahin gelangt, für die meisten (wenn auch nicht alle) Fälle dieser Art die gestellte Aufgabe zu erfüllen, wesentlich durch Construction verbesserter Röstöfen, wovon im vierten Capitel näher die Rede sein wird. Freilich kann man nicht behaupten, daß das gestellte Problem in seinem

vollen Umfange gelöst worden sei; der Erfolg ist wohl in den meisten Fällen nur ein theilweiser gewesen. In vielen Fällen, wo die Röstung eines einzelnen Erzes unmöglich mit Verwerthung der schwefligen Säure hätte geführt werden können, hat man sich durch Gattirung desselben mit anderen geholfen, wie z. B. die Halsbrücker Hütte bei Freiberg Bleiglanz und Blende mit kiesigen Erzen zusammen röstet und aus den Röstgasen schon 1870 über 8000 Tonnen Schwefelsäure dargestellt hat; über die Production der Okerhütten s. u. Diese eigentlich metallurgische Schwefelsäure wird ganz hauptsächlich in Deutschland, viel weniger in anderen Ländern gewonnen.

Was die als „Hüttenrauch" entweichende schweflige Säure betrifft, so führt Leplay an (bei Percy, Metallurgy 1862, 1, 337), daß in Süd-Wales jährlich gegen 46000 Tonnen Schwefel als schweflige Säure in die Luft gingen. Daneben gehen aus diesen Hütten Arsen-, Fluor-, Blei- und Zinkverbindungen in die Luft, trotz aller Condensationskammern u. dergl. In der That war die Umgegend von Swansea von allem Pflanzenwuchs fast entblößt, und auch in Freiberg bezahlten die Hütten noch 1864 über 55000 Mark Entschädigung für durch sie bewirkten Schaden, während nach Einführung besserer Condensationseinrichtungen 1870 nur noch 4783 Mark zu zahlen waren. Uebrigens darf man nicht vergessen, daß schweflige Säure in quantitativ enormen Mengen, wenn auch in viel weniger concentrirtem Zustande, auch in allem Steinkohlenrauche und folglich in der Atmosphäre und dem Regenwasser (noch mehr im Schnee) aller großen Städte vorhanden ist, und daß keine noch so vollkommene „Rauchverbrennung" diesen Uebelstand beseitigen kann. Weit schädlicher als der durch hohe Schornsteine entweichende und dadurch bald verdünnte Rauch zeigt sich derjenige von Feldziegeleien, Kokesöfen und ähnlichen Feuerungen, welche ihren Rauch in geringer Höhe über dem Boden ausstoßen.

Der englische Sodafabriksinspector Fletcher hat berechnet, daß die zu St. Helens entweichenden Säuredämpfe folgende Beträge ausmachten:

Aus gewöhnlichen Feuergasen . .	800	Tons	wöchentlich,
„ Kupferhütten	380	„	„
„ Glashütten	180	„	„
„ Sodafabriken	25	„	„

Aehnliche Berechnungen sind von Hasenclever gemacht worden (Chem. Ind. 1879, S. 225), der starke Beweise für den durch Steinkohlenrauch an sich angerichteten Schaden geliefert hat.

Im vierten Capitel werden wir die verschiedenen Versuche zur Verwerthung oder wenigstens Verdichtung der beim Rösten von Erzen entstehenden sauren Gase behandeln, und werden hier nur die verschiedenen Classen von Erzen und Hüttenproducten aufzählen, welche zu „Hüttenrauch" Veranlassung geben, der auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann.

Zinkblende ist wohl das wichtigste Erz dieser Classe. Ungeheure Mengen davon werden jetzt in solcher Weise geröstet, daß die entstehende Schwefligsäure entweder zur Darstellung von Schwefelsäure benutzt oder zu flüssigem Schwefeldioxyd verdichtet wird. Diese Industrie ist hauptsächlich in Oberschlesien, in der

preußischen Rheinprovinz und in den angrenzenden Theilen von Belgien vorhanden, in kleinerem Maßstabe in Süd-Wales und in Amerika.

Die in Stolberg verhüttete Blende enthält etwa 25 Proc., die zu Lethmathe 32 Proc. Schwefel. Ein Eisengehalt der Blende ist schädlich, da sie dann den Schwefel weit schwieriger abgiebt (Minor, Chem. Ztg. 1889, S. 1602).

In Freiberg kommt eine schwarze Blende, welcher in nicht unbedeutenden Mengen Schwefelkiese beigemengt sind, für die Schwefelsäurefabrikation zur Verwendung, indem die Stückerze in großen Schachtöfen (Kilns) vorgeröstet werden. Die Abbrände werden alsdann gemahlen und in einem Flammofen ohne Benutzung der schwefligen Säure fertig geröstet (Hasenclever, in Hofmann's Ber. über die Fortschr. d. chem. Ind. 1, 169).

Kupferkiese und Gemenge von solchen mit Zinkblende, Bleiglanz ꝛc. werden schon aus mehreren Orten mit Benutzung der schwefligen Säure für Bleikammern in Schachtöfen (Kilns) geröstet. So z. B. in Chessy bei Lyon; in Oker am Harz; in Mansfeld; auch in Swansea, wo Gerstenhöfer'sche Oefen dafür gebraucht werden. Auf der Altenauer Silberhütte im Oberbergamtsbezirk Clausthal wurden im Jahre 1872 4568 Centner Schwefelsäure von 50° B. aus Kupferkiesen (und 6283 Centner von 50° B. aus Bleistein) producirt (Wagner's Jahresb. f. 1874 [20], S. 276). In Freiberg sind zwei Hütten: die Muldener und Halsbrücker Hütte, welche in ähnlicher Weise arbeiten, jedoch nur die schwefelreicheren Erze und Hüttenproducte auf Schwefelsäure benutzen.

Nach Bräuning (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staate 1877, S. 132) wurden damals in den Okerschen Schwefelsäurefabriken jährlich etwa 15 000 Tonnen Erze zur Verarbeitung genommen, nämlich in folgenden Sortimenten:

1.	Schwefelkiese etwa	2500 Tonnen
2.	Ordinäre Kupfererze	4200 „
3.	Melirte Erze	3350 „
4.	Reiche Kupfererze, mit Ausschluß der kupferreichsten Sortimente	750 „
5.	Kiesige Bleierze	4200 „

Die mittlere Zusammensetzung der Erze Nr. 2 bis 5 ergiebt sich aus nebenstehender Tabelle.

Spuren von Quecksilber, Cadmium, Thallium und Selen sind theils in den Erzen, theils in den daraus erhaltenen Zwischenproducten nachgewiesen worden.

Am geeignetsten für die Fabrikation der Schwefelsäure sind, abgesehen von den reinen Schwefelkiesen, die „ordinären Erze“, welche den Schwefel vorzugsweise als FeS_2 enthalten; weniger günstig sind die melirten Erze wegen ihres Gehaltes an Bleiglanz, sowie die reichen Kupfererze wegen des hohen Kupferkiesgehaltes. Von den Bleierzen sind nur die reichlich mit Schwefelkies durchsetzten brauchbar für die Schwefelsäurefabrikation. Der Schwefelgehalt der zu Oker verarbeiteten Erze schwankt zwischen 20 bis 40 Proc. und beträgt im Mittel 30 Proc., wobei jedoch zu bemerken ist, daß der Schwefel des Bleiglanzes als

vollständig unwirksam für die Schwefelsäurefabrikation anzusehen ist; nicht viel günstiger gestaltet sich dies Verhältniß bei vorherrschendem Kupferkies, da dieser einmal weniger concentrirte Gase liefert und zweitens bei der Röstung decrepitirt und zu Pulver zerfällt. Wenn jedoch der Kupferkies nicht mehr als 35 Proc. vom Schwefelkies ausmacht, so schadet er nichts. Aehnlich, aber etwas günstiger verhält sich die Blende; Bleierze, welche 35 Proc. Blende neben 25 Proc. Schwefelkies enthalten, geben noch für den Kammerbetrieb ganz geeignete Gase.

	Bleierze	Melirte Erze	Reiche Kupfererze	Ordinäre Kupfererze
Cu	0,55	5,06	15,66	7,90
Pb	11,79	9,52	4,88	2,17
Ag	0,016	0,016	0,017	0,010
Fe	11,86	16,26	25,32	34,93
Zn	23,86	18,99	7,90	3,71
Mn	2,18	1,75	1,64	1,08
Co + Ni	0,04	0,06	0,04	0,08
As + Sb	0,12	0,12	0,10	0,08
SiO_2	1,06	1,53	0,87	1,70
Al_2O_3	1,81	2,02	0,94	2,61
$CaCO_3$	3,72	1,91	2,21	2,32
$MgCO_3$	0,89	0,56	0,42	0,74
$BaSO_4$	15,97	13,77	6,66	0,63
S	25,00	27,18	32,89	41,08
Summa	98,866	98,746	99,547	99,04

Die erste Schwefelsäurefabrik zu Oker wurde im Jahre 1841 erbaut; jetzt existirt dort die umfangreichste Production von Schwefelsäure in ganz Deutschland, nämlich 14 Kammersysteme mit 22500 cbm Inhalt.

Bleiglanz wird bis jetzt wohl nirgends in der Weise verhüttet (abgesehen von solchen Fällen, wo er nur als Gemengtheil mit anderen schwefelreicheren Erzen vorkommt), daß man seinen Schwefel als Schwefelsäure ausbringt. An und für sich enthält reinster Bleiganz nur 13,4 Proc. Schwefel, geht aber beim Rösten in Bleisulfat über und verliert erst in stärkster Weißgluth einen Theil seines Schwefels als schweflige Säure; obendrein sind die metallurgischen Processe, denen er unterworfen wird, nicht der Art, daß andere als sehr arme Gase daraus resultiren könnten. Dieser Gegenstand ist ausführlich von Bode in seinen „Beiträgen zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation“, Berlin 1872, S. 32 bis 33, S. 63 bis 71, erörtert worden, wobei er zu dem Resultate kommt, daß selbst in Mengungen von Bleiglanz mit kiesigen Erzen der Gehalt an ersterem nicht über 18 bis 20 Proc., oder 16 bis 17 Proc. Blei, steigen dürfe, wenn man sie noch mit Vortheil in Röstöfen für Schwefelsäure soll abrösten können.

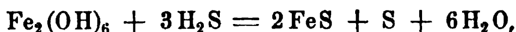
Kupferrohstein wird namentlich im Mansfeldschen auf Schwefelsäure geröstet. Ein solcher aus 34 Proc. Kupfer, 28 Proc. Eisen und 28 Proc.

Schwefel bestehend, giebt nach Bode $5\frac{1}{2}$ Vol.-Proc. schweflige Säure in den Röstgasen und ebenfalls eine hinreichend hohe Temperatur, um mit dem Gloverthurm arbeiten zu können. In sehr vielen Fällen ist es aber bis jetzt nicht gelungen, Kupferstein mit Verwerthung der schwefligen Säure zu rösten.

Bleistein wird in Freiberg und im Unter-Harz, wohl auch anderwärts, zur Schwefelsäurefabrikation verwendet, und zu diesem Zwecke in großen, weiten Schachtöfen von $12\frac{1}{2}$ Tonnen Inhalt geröstet. Der Stein verliert dabei die Hälfte seines Schwefelgehaltes und giebt Gase, welche ungefähr 4 bis 6 Proc. (nach Bode 5 bis $5\frac{1}{2}$ Proc.) schweflige Säure enthalten. Die Temperatur ist dabei noch immer so hoch, daß man dabei, nach Bode, noch mit dem Gloverthurm arbeiten kann. In den meisten Fällen (z. B. im Ober-Harz) ist eine nützliche Verwendung des Schwefels von bleiischen Erzen und Hüttenproducten noch nicht möglich geworden.

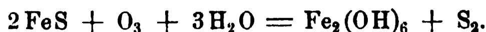
4. Nebenproducte von anderen Fabrikationen (Gasschwefel, Schwefelwasserstoff 2c.).

Gasschwefel, d. h. die bei der Reinigung des Leuchtgases mit Eisenhydroxyd erhaltene schwefelreiche Masse (häufig auch Laming'sche Masse genannt, welche eigentlich etwas Anderes ist und heutzutage fast gar nicht mehr angewendet wird), wird an vielen Orten zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Dieser Schwefel stammt im Grunde auch von Pyriten, nämlich denjenigen, welche der Steinkohle beigemengt sind (vergl. oben) und bei deren trockener Destillation dem dabei producirten Leuchtgas einen Schwefelgehalt, größtentheils in Form von Schwefelwasserstoff, mittheilen. Die Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff geschieht fast in allen größeren Fabriken nach dem Verfahren von F. C. Hills, patentirt 1857, nämlich durch eine Mischung von Eisenhydroxyd mit Sägemehl. Dabei entsteht Einfach-Schwefeleisen neben Wasser und Schwefel nach der Gleichung



$$Fe_2(OH)_6 + 3H_2S = 2FeS + S + 6H_2O,$$

und wenn die unthätig gewordene Reinigungsmasse der Luft ausgesetzt wird, so geht sie wiederum in Eisenhydroxyd mit weiterer Abscheidung von Schwefel über, nach der Gleichung



$$2FeS + O_3 + 3H_2O = Fe_2(OH)_6 + S_2.$$

Das so reproducirte, allerdings mit Schwefel gemischte Eisenhydroxyd wird von Neuem in den Reinigungskästen angewendet, und auf diese Weise 30- bis 40mal abwechselnd gebraucht und regenerirt, bis sich der Schwefel darin soweit angehäuft hat, daß die Mischung nicht mehr genügend wirkt; sie wird alsdann durch frische Masse ersetzt, und die unbrauchbar gewordene an die Schwefelsäurefabriken abgegeben.

Nach Phipson enthält eine solche Masse ungefähr

Wasser	14	Proc.
Schwefel	60	"
Organische Substanz, unlöslich in Alkohol	3	"
" " löslich in Alkohol (Ferrocyancalcium, Rhodancalcium, Rhodanammonium, Salmiak, Kohlenwasserstoffe)	1,5	"
Thon und Sand	8	"
Calciumcarbonat, Eisenoxyd etc.	13,5	"
	100	Proc.

Durch heißes Wasser kann man die Ferrocyan- und Rhodanverbindungen, neben Salmiak, ausziehen, und die zur Trockniß eingedampfte Lösung durch Alkohol in zurückbleibendes Ferrocyancalcium und sich lösende Rhodanverbindungen (neben Chlorammonium) zerlegen.

Nach genaueren Analysen von Davis [Chem. News **29**, 30 (1874)] enthielten drei Proben von gebrauchtem Eisenoxyd:

	I.	II.	III.
Schwefel	64,376	62,358	67,956
Eisenhydroxyd	14,421	17,112	15,335
Unlösliches	11,052	5,099	8,304
Feuchtigkeit	2,079	5,387	3,900
Kalk (als CaS)	2,399	—	—
Sägemehl	2,470	1,776	1,002
Calciumcarbonat	—	5,135	3,006
Rhodanammonium	2,662	1,324	1,102
Chlorammonium . . . . } Cyanammonium . . . . }	0,605	—	—
Ferrocyanammonium	—	1,663	—
Berliner Blau	Spur	0,366	Spur
	100,064	100,220	100,605

Diese Muster scheinen von gefälltem Eisenhydroxyd herzurühren, nach den weiteren Analysen von Davis in Chem. News **36**, 189 zu schließen, worin auch auf theerige Substanzen Rücksicht genommen ist (s. umstehende Tabelle).

Man sieht aus diesen Analysen, erstens, daß es besser ist, die Masse erst mit Wasser auszuziehen, um die Ammoniakverbindungen zu entfernen, welche an sich werthvoll sind, und andererseits, wenn sie in die Kammern gelangen, eine große Menge salpetrige Säure zerstören würden; zweitens, daß man in manchen Fällen erhebliche Mengen von Calciumcarbonat vorfindet, welches in den Gasfabriken durch absichtlich oder fehlerhaft zugesetzten Kalk hineinkommen kann, und natürlich eine äquivalente Menge von Schwefel in Form von Gyps binden wird. In der That enthielt auch eine Probe des nach dem Abrösten bleibenden Rückstandes

Unlösliches	33,386
Eisenoxyd	52,399
Calciumsulfat	13,315
Schwefel	0,200

Man muß denjenigen Verunreinigungen, welche durch Bindung von Schwefelsäure einen Verlust verursachen, sowie der an Basen gebundenen Schwefelsäure, die ja auch keinen Nutzen bringt, in der Analyse Rechnung tragen. Man hat dies, nach Davis, früher durch Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, Verdunsten der Lösung, Schmelzen und Wägen des Schwefels gethan; dabei ist aber die Anwesenheit der theerigen Substanz eine Fehlerquelle, und Davis macht jetzt die Bestimmung durch Verbrennung des Schwefels im Luftstrome in einer Verbrennungsröhre von böhmischem Glase, Einleiten der gebildeten schwefligen Säure in einen Absorptionsapparat, welcher mit Normal-Jodlösung gefüllt ist, und Rücktitriren des nicht verbrauchten Jods mit Natriumhyposulfitlösung (Chem. News 36, 190; also ähnlich wie Mixter und Zulkowsky, S. 49).

	Rückstände herrührend von			
	präcipit. $Fe_2(OH)_6$	Raseneisenerz	Eisenvitriol	„Schlechte Oxyde"
Eisenhydroxyd	17,74 — 19,36	15,96—26,42	5,04— 6,84	8,72—20,40
Sägespäne	1,98 — 4,72	1,14— 3,72	1,04— 3,24	2,16— 9,76
Calciumcarbonat	0 — 1,04	0 — 1,73	0	0 —10,36
Ammoniumrhodanür . .	1,99 — 2,74	0,94— 1,93	1,98— 3,41	1,18— 4,72
Ammoniumferrocyanür .	Spuren	Spur— 0,21	0,27— 0,64	Spur— 0,44
Theerige Substanzen . .	0,72 — 1,22	0,92— 1,14	0,72— 1,18	0,55— 1,04
Schwefel	62,44 — 67,18	48,76—57,44	48,76—55,74	32,42—42,16
Unlösl. in verd. HCl . .	3,66 — 5,47	9,74—11,42	7,82—12,68	12,12—20,71
Berliner Blau	—	Spur— 0,17	Spur— 1,74	Spur— 0,64
Calciumsulfat	—	—	Spur— 1,43	0 — 3,23
Ammoniumsulfat	—	—	12,78—16,72	0 — 1,14
Feuchtigkeit (d. Differenz)	4,72 — 5,76	7,22—10,82	7,98— 9,22	7,49—33,41

Das Abrösten dieses Gasschwefels findet gewöhnlich in Plattenöfen, ähnlich wie sie für Pyritschliech gebraucht werden, statt; sie werden später näher beschrieben werden. Schon 1861 wurden zu Barking Creek an der Themse 2180 Tonnen davon verbraucht, aber man hätte noch viel größere Quantitäten davon erzielen können, denn nach A. W. Hofmann (Report 1862, S. 15) wurden schon damals mindestens 10000 Tonnen Schwefel im Londoner Leuchtgase entwickelt.

Auch in Frankreich hatte sich um diese Zeit die Verwendung des aus den Gasfabriken stammenden Schwefels schon im großartigen Maßstabe verbreitet; die der Gesellschaft von St. Gobain gehörige Fabrik in Aubervilliers benutzte

nur solchen; ferner thun dies jetzt Seybel & Co. in Liesing und Kunheim in Berlin (Wagner's Jahresber. f. 1864 [X], S. 153; Hasenclever a. a. O. [1875], S. 167).

Die rationelle Behandlung der Gasreinigungsmasse zur Gewinnung von Ammoniaksalzen, Ferrocyaniden und Rhodansalzen ist in des Verfassers „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks", 3. Aufl., S. 479, 503, 597, 598 beschrieben. Hier sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß eine ganz vollständige Entfernung der Ammoniaksalze nicht leicht möglich ist, und daß deshalb besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden sollten, um nicht durch die Reaction von NH_3 auf N_2O_3 Verluste zu erleiden.

Der im Sodarückstande in Gestalt von Schwefelcalcium enthaltene Schwefel ist schon oft als Material zur Schwefelsäurefabrikation vorgeschlagen worden, wobei er fast immer zunächst in Gestalt von Schwefelwasserstoff frei gemacht wird. Das einzige erfolgreiche Verfahren dieser Art, dasjenige von Chance, gehört in den Bereich der Sodafabrikation und kann nicht in diesem Bande erörtert werden; nur die Vorrichtungen zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs werden im nächsten Capitel beschrieben werden.

Bornträger (Deutsch. P. Nr. 15 757) will die gelben Laugen vom Sodarückstande mit gemahlenen, nassen Kiesabbränden behandeln, den niedergeschlagenen Schwefel und das Schwefeleisen abfiltriren, trocknen und in Etagenöfen verbrennen. (Eisenoxyd in dieser Form ist ein sehr ungenügendes Reagens zur Entfernung des Schwefels aus gelben Laugen u. dergl.)

Ein anonymer Erfinder hat zur Lösung einer Preisaufgabe der Mülhausener Industriegesellschaft den Vorschlag gemacht, Schwefelwasserstoff durch in Wasser suspendirtes Eisenhydroxyd zu absorbiren, den Rückstand durch eine Filterpresse zu schicken, zu trocknen und auf Etagenöfen zu verbrennen. Wyß (Bull. Soc. ind. Mulh. 1890, p. 281) hat gezeigt, daß dieser Vorschlag weder neu noch irgend aussichtsreich ist.

Der bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak entstehende Schwefelwasserstoff wird zuweilen zur Schwefelsäurefabrikation verwendet (vergl. Lunge's Steinkohlentheer und Ammoniak, S. 536), jedoch nur ausnahmsweise, da er zu sehr mit anderen Gasen verunreinigt und dabei von sehr ungleicher Concentration ist, so daß seine Verarbeitung auf Schwefelsäure meist keinen Vortheil bringt. Dasselbe gilt von den meisten anderen Fällen, in denen Schwefelwasserstoff als ein Nebenproduct entsteht.

Schweflige Säure entsteht als lästiges Nebenproduct bei vielen anderen Fabrikationsprocessen, als von den schon behandelten, und ist öfters auch hierbei ihre directe oder indirecte Umwandlung in Schwefelsäure vorgeschlagen worden. Die speciellen Fälle, in denen dies versucht worden ist, werden im vierten Capitel behandelt werden.

5. Chilisalpeter.

Chilisalpeter ist ein etwas verunreinigter Natronsalpeter (Natriumnitrat), dessen Eigenschaften im reinen Zustande zuerst beschrieben werden sollen.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, besteht aus

$$\frac{1}{2}(Na_2O) = 31 \quad 36,47 \text{ Proc.}$$

$$\frac{1}{2}(N_2O_5) = \frac{54}{85} \quad \frac{63,53}{100,00} \text{ "}$$

Härte 1,5 bis 2; Volumgewicht 2,09 bis 2,39. In großen Krystallen farblos, durchsichtig, glasglänzend, in kleinen Krystallen weiß und undurchsichtig. Die Krystalle sind Rhomboëder mit den Winkeln 106° 30′ und 73° 30′. Schmelzpunkt 316 bis 319° (Carnelly, Journ. Chem. Soc. 1878, 2, 277); bei Rothgluth zerfällt es in Natriumnitrit und Sauerstoff. Sein Gemisch mit Kohle brennt beim Erhitzen unter Funkensprühen ab. Es hat einen kühlenden, bitteren Geschmack. An der Luft ist es in ganz reinem Zustande beständig, aber wenn es nur ganz wenig mit Chloriden verunreinigt ist, zieht es Wasser an und wird feucht. Es ist leicht löslich in Wasser, mit bedeutender Temperaturerniedrigung. 1 Thl. $NaNO_3$ braucht nach Marx 1,58 Thle. Wasser bei — 6°, 1,25 Thle. bei 0°, 0,46 Thle. bei 119° zur Lösung. Nach Kopp braucht bei 18,5° 1 Thl. $NaNO_3$ 1,14 Thle. Wasser, oder 100 Thle. Wasser lösen 87,72 Thle. des Salzes. Durch Gegenwart von Chlornatrium wird die Löslichkeit vermindert.

Löslichkeitstabelle nach Gerlach bei 20°.

Proc. $NaNO_3$	Volumgewicht	Proc. $NaNO_3$	Volumgewicht	Proc. $NaNO_3$	Volumgewicht
1	1,0065	18	1,1260	35	1,2679
2	1,0131	19	1,1338	36	1,2770
3	1,0197	20	1,1418	37	1,2863
4	1,0264	21	1,1498	38	1,2958
5	1,0332	22	1,1578	39	1,3055
6	1,0399	23	1,1659	40	1,3155
7	1,0468	24	1,1740	41	1,3255
8	1,0537	25	1,1822	42	1,3355
9	1,0606	26	1,1904	43	1,3456
10	1,0676	27	1,1987	44	1,3557
11	1,0746	28	1,2070	45	1,3659
12	1,0817	29	1,2154	46	1,3761
13	1,0889	30	1,2239	47	1,3864
14	1,0962	31	1,2325	48	1,3968
15	1,1035	32	1,2412	49	1,4074
16	1,1109	33	1,2500	50	1,4180
17	1,1184	34	1,2589		

Natriumnitrat kommt an vielen Orten in kleineren Mengen vor; aber die einzigen großen Lager, welche die Welt mit dieser Waare versorgen, befinden sich an der Westküste von Südamerika, in einem früher zu Peru und jetzt zu Chili gehörigen Landstriche.

Dieses Vorkommen und die darauf gegründete Industrie sind namentlich in verschiedenen Mittheilungen von Langbein beschrieben worden (Wagner's Jahresb. 1871, S. 300; 1872, S. 290; 1879, S. 380); auch von Billinghurst, von dessen (spanisch geschriebenem) Buche Darapsky in der Chem. Ztschr. **11**, 752 einen Auszug giebt; vergl. auch einen amerikanischen Consularbericht im Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 664.

Die Salpeterlager finden sich hauptsächlich in der Provinz Tarapacá, zwischen 68° 15′ und 70° 18′ geographischer Länge und 19° 12′ und 21° 18′ 30′ südlicher Breite; auch etwas weiter südlich, besonders bei Antofagasta und Taltal. Sie sind 1821 von Mariano de Rivero entdeckt und seit 1830 ausgebeutet worden. Die Salpeterzone befindet sich in einer Höhe von 1100 m über dem Meeresspiegel. Die gesammte Oberfläche derselben wird von Billinghurst auf 21 212 Estacas (etwa 60 000 ha) und die daraus gewinnbare Menge von Natronsalpeter auf 1980 Millionen spanische Centner angeschlagen. Das salpeterhaltige Gestein, Caliche genannt, findet sich in Schichten von 0,25 bis zu 1,5 m Mächtigkeit, die nur in seltenen Fällen zu Tage treten. Das darüber liegende Gestein (costra) hat eine Dicke von 1/2 bis 2 m und besteht vorzugsweise aus einem harten Conglomerat von Sand, Feldspath, Phosphaten und anderen Mineralien. Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; es enthält 48 bis 75 Proc. Natriumnitrat, 20 bis 40 Proc. Chlornatrium und wechselnde Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat, Magnesiumchlorid etc., sowie unlösliche Erdtheile und organische Substanzen (Guano). Es wird zuerst auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Diese sind theils offene viereckige Behälter, theils (und besser) geschlossene eiförmige Kessel mit zwei beweglichen Deckeln, oben zum Einfüllen des Caliche, unten zum Entleeren des Rückstandes. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden; die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial ganz, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und wurden früher stets durch directen, unter dem falschen Boden einströmenden Dampf erhitzt. Nach 1 1/4 bis 2 1/2 Stunden wird die dann genügend mit Salpeter gesättigte Flüssigkeit in Klärbottiche abgelassen; aus diesen fließt sie nach mehrstündiger Ruhe in einen zweiten Klärbottich, wo sie durch halbstündige Ruhe noch mechanisch suspendirtes Kochsalz absetzt, und gelangt dann in flache Krystallisirgefäße. Der Rückstand aus dem Siedekessel, der noch 15 bis 35 Proc. Natronsalpeter enthält, wird entweder sofort entleert oder noch einmal mit frischem Wasser ausgekocht. Die in den Krystallisirgefäßen abgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer großen, dem Luftzuge ausgesetzten Fläche in Schichten von 30 bis 50 cm Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet. Die Gesammtkosten des Natronsalpeters bis zur Einfuhr nach europäischen Häfen sollen sich nach Langbein im Jahre 1871 auf 8,90 Mark pro Centner belaufen haben, was bei einem Durchschnittspreise von 12 Mark (zeitweise ist derselbe bis 16 Mark und höher gegangen) einen schönen Nutzen läßt.

Die oben beschriebene Art der Auflösung durch directe Dampfeinströmung ist neuerdings durch geschlossene Dampfschlangen u. dergl. ersetzt worden; zugleich wird auf 120 bis 150° erwärmte Luft vermittelst Injectoren durch die Flüssigkeit

gepreßt, um die Verdampfung zu vermehren. Auf diesem Wege erhält man stärkere und zugleich reinere Laugen, indem die Menge des Chlornatriums dieselbe in den stärkeren wie in den schwächeren Laugen ist.

Analysen von roher Salpetererde.

	Caliche				Costra
	a.	b.	c.	d.	e.
Natriumnitrat	70,62	60,97	51,50	49,05	18,60
Natriumjodat	1,90	0,73	—	—	—
Natriumjodid	—	—	Spuren	Spuren	—
Natriumchlorid	22,39	16,85	22,08	29,95	33,80
Natriumsulfat	1,80	4,56	8,99	9,02	16,64
Kaliumchlorid	—	—	8,55	4,57	2,44
Magnesiumchlorid	—	—	0,43	1,25	1,62
Magnesiumsulfat	0,51	5,88			
Calciumsulfat	0,87	1,31			
Calciumcarbonat	—	—	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure und Eisenoxyd . .	—	—	0,90	2,80	3,00
Unlösliches	0,92	4,06	6,00	3,18	20,10
Wasser	0,99	5,64			
	100,00	100,00			

Die Analysen a. und b. (a. weißer, b. brauner Caliche) rühren von Machattie her (Chem. News 1875, **31**, 263), sind aber einigermaßen verdächtig, einmal wegen völliger Abwesenheit von Kaliumsalzen, zweitens wegen des höchst unwahrscheinlich hohen Gehaltes an Natriumjodat. Dies ist um so auffallender, als Machattie zu gleicher Zeit angiebt, daß der Durchschnittsgehalt von fünf Proben Mutterlauge 0,56 Proc. Jod, gleich 0,873 Proc. Natriumjodat, ergeben habe, was eher der Wahrheit näher kommen mag. Die Analysen c., d. und e. stammen von V. L'Olivier (Compt. rend„ 26. Octbr. 1875).

Das aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters gewonnene Jod bildet jetzt eine der Hauptquellen dieses Stoffes. Beckurts (Arch. d. Pharm. **224**, 333; Techn. Jahresber. 1886, S. 305) fand in allen Sorten von Chilisalpeter kleine Mengen von chlorsauren und überchlorsauren Salzen.

R. Wagner fand im käuflichen Natronsalpeter (Jahresber. f. 1889, S. 248)

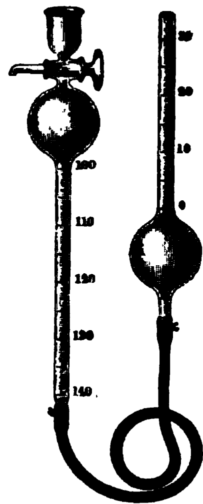
Natriumnitrat	94,03
Natriumnitrit	0,31
Chlornatrium	1,52
Chlorkalium	0,64
Natriumsulfat	0,92
Natriumjodat	0,29
Chlormagnesium	0,93
Borsäure	Spuren
Wasser	1,36
	100,00

Der nach England eingeführte Natronsalpeter, wie ihn die Schwefelsäurefabrikanten verwenden, ist, nach vielen Analysen des Verfassers, viel reiner als obiges Muster. Gewöhnlich garantiren die Verkäufer in England mindestens ein Maximum von 5 Proc. „Refraction", das heißt Gesammtgehalt aller fremden Bestandtheile, inclusive Wasser; häufig aber 4 und selbst $3^1/_2$ Proc. Refraction. In der That würde ein englischer Schwefelsäurefabrikant einen Salpeter mit über 3 Proc. Chloriden, wie der von Wagner analysirte, ganz zurückweisen, weil man mehr als höchstens 1 Proc. darin für unstatthaft hält; die daraus entstehende Salzsäure giebt natürlich mit der Salpetersäure Chlor und seine Verbindungen mit Stickoxyden, und führt zu einem Verlust an den letzteren. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Natronsalpeters „für chemische Fabriken" dürfte in England sein:

Fig. 7.



Fig. 8.



96 Natriumnitrat (inclusive Nitrit, Jodat ꝛc.),
0,5 Chloride (berechnet als $NaCl$),
0,75 Sulfate (berechnet als SO_4Na_2),
2,75 Feuchtigkeit.

In den Fabriken bestimmt man den Gehalt des Salpeters meist nur indirect. Man trocknet 10 g in einem Porcellanschälchen scharf aus, wägt wieder, löst auf, bestimmt, wenn nöthig, den Lösungsrückstand, verdünnt auf ein bestimmtes Volum und bestimmt in aliquoten Theilen der Lösung Chlor und Schwefelsäure auf bekannte Weise. Die Summe von Feuchtigkeit, unlöslichem Rückstand, Chlornatrium und Natriumsulfat wird die „Refraction" genannt und der Rest als reines Natriumnitrat angesehen. Dies kann indessen zu erheblichen Irrthümern führen, wenn z. B. die Waare etwas Kaliumnitrat enthält. Ein Fall dieser Art, wobei ein Irrthum von 2 Proc. verursacht wurde, ist vom Verfasser auf Grund von Mittheilungen des Directors Stroof in Griesheim beschrieben worden (Chem. Ind. 1883, S. 369). Es ist daher vorzuziehen, eine directe Analyse in folgender Weise vorzunehmen. Man löst eine Durchschnittsprobe, etwa 20 bis 50 g, in ihrem doppelten Gewicht Wasser auf, wobei man sehr mäßig erwärmt. Hiervon wägt man dann eine etwa 0,4 g $NaNO_3$ entsprechende Menge in einem gewöhnlichen Wägegläschen, oder in einem Hahnrohre, Fig. 7, wie sie zur Bestimmung von rauchender Schwefelsäure dienen, ab und gießt dieselbe in ein „Kugelnitrometer", Fig. 8, oder noch besser in das ungraduirte Zersetzungsgefäß eines Lunge'schen „Gasvolumeters", wie es im nächsten Capitel beschrieben werden wird, bei welchem keine Temperatur- und Druckbeobachtungen erforderlich sind. Das Röhrchen wird nicht ausgespült, was zu

viel Flüssigkeit ergeben würde, sondern naß zurückgewogen. Man zersetzt nun die Lösung mit der genügenden Menge von concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber und bringt das entwickelte Stickoxyd in der im nächsten Capitel zu beschreibenden Weise zur Messung, wo auch eine Tabelle zur Reduction der Ablesungen auf $NaNO_3$ gegeben ist.

Selbstredend kann man auch irgend eine andere analytische Methode zur Bestimmung des Salpeters anwenden, wie Erhitzen mit Quarzpulver und Beobachtung des Gewichtsverlustes (nicht sehr zu empfehlen), oder Erwärmen mit Eisenvitriol und Zurücktitrirung mit Chamäleon, oder Kochen mit Eisenchlorürlösung und Messung der entwickelten Menge von Stickoxyd, oder Reduction zu Ammoniak (vergl. nächstes Capitel).

Ein großes Lager von Kalisalpeter ist bei Cochabamba in Bolivien gefunden worden (Sacc, Compt. rend. **99**, 84). Dasselbe besteht aus 60,7 Proc. Kaliumnitrat, 30,7 Proc. Borax, etwas Kochsalz und 8,6 Proc. organischer Substanz. Wenn man die Salzmasse in heißem Wasser auflöst und abkühlen läßt, so krystallisirt reiner Kalisalpeter aus. Der Untergrund enthält große Mengen von Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium, Borax, Phosphaten und fossilen Knochen, so daß man annehmen darf, das Lager sei durch die Zersetzung von enormen Mengen vorweltlicher Thiere entstanden. Vermuthlich bildeten sich gleichzeitig Kalium- und Natriumnitrat, von denen das erstere durch Capillarität an die Oberfläche gerieth, während das letztere durch den Regen ausgewaschen und in der Nähe der Küste in Form der allbekannten Lager von Chilisalpeter (Caliche) abgesetzt wurde. Diese Hypothese, betreffend die Bildung der Salpeterlager, widerspricht allerdings der sonst ziemlich allgemein angenommenen von Nöllner (Wagn. Jahresber. 1868, S. 290), wonach durch Stürme gewaltige Mengen von Seetang in jene, damals viel tiefer liegende Bucht geworfen worden seien, und der Stickstoffgehalt des Tangs bei seiner langsamen Oxydation Veranlassung zur Bildung von Natriumsalpeter gegeben habe. Dafür spricht der constante Gehalt des Caliche an Jod, das Vorherrschen der Westwinde in jener Gegend, die Regenlosigkeit derselben, welche das Auswaschen des gebildeten Salpeters verhindern mußte, und die bekannte allmälige Erhebung jener ganzen Küste über den Meeresspiegel.

Die Gesammtausfuhr von Chilisalpeter wird durch folgende Zahlen angegeben:

1830	935	Tons	1877	229 018	Tons
1835	7 020	„	1881	319 000	„
1840	11 368	„	1882	410 000	„
1850	25 592	„	1883	530 000	„
1860	68 512	„	1888	759 090	„
1870	147 170	„	1889	930 000	„
1871	180 295	„			

Verbrauch von Chilisalpeter.

	In Großbritannien	Auf dem europäischen Festlande	In den Vereinigten Staaten
1881	65 500 Tons	165 500 Tons	55 000 Tons
1882	75 500 „	237 000 „	60 000 „
1883	99 000 „	314 000 „	55 000 „
1885	95 000 „	290 000 „	45 000 „
1886	106 000 „	320 000 „	60 000 „
1887	98 000 „	385 000 „	65 000 „
1888	104 800 „	558 700 „	

Die Einfuhr nach Deutschland betrug nach den amtlichen Ausweisen im Jahre

1888 . . . . . 271 207 Tons
1889 . . . . . 332 762 „

(Der Verfasser vermag die großen Abweichungen zwischen den statistischen Angaben aus verschiedenen Quellen nicht aufzuklären.)

Einfuhr von Chilisalpeter nach Europa in den Jahren 1867 bis 1887.

(Nach dem Chemical Trade Journal 3, 386.)

Jahr	Großbritannien	Frankreich	Belgien	Deutschland	Holland	Ganz Europa
1867	50 800	15 300	5 100	22 400	7 200	100 800
1868	45 700	17 300	4 100	23 400	8 100	98 600
1869	43 700	15 300	5 100	19 300	6 100	89 500
1870	55 900	15 800	4 600	20 300	7 100	103 700
1871	75 200	17 300	3 100	28 400	4 100	128 100
1872	87 300	32 300	4 100	49 800	4 100	177 800
1873	125 900	43 500	3 800	41 000	11 100	225 400
1874	106 200	50 500	1 900	59 400	16 400	234 400
1875	155 500	59 400	5 600	51 600	16 200	288 300
1876	161 400	59 400	6 500	59 500	18 900	305 700
1877	74 300	61 000	11 500	53 400	9 300	209 600
1878	102 700	56 300	9 200	66 800	16 500	251 500
1879	58 300	53 300	8 000	73 800	14 500	207 900
1880	48 600	13 400	9 200	49 800	18 100	139 100
1881	56 700	41 300	11 600	98 200	21 700	229 500
1882	97 600	66 600	15 500	132 000	26 400	338 100
1883	102 300	92 100	26 500	199 900	19 800	440 600
1884	104 600	1 400	57 700	224 300	31 900	509 900
1885	108 100	87 100	44 700	122 900	22 900	385 700
1886	177 200	69 300	51 300	112 200	24 600	333 600
1887	84 300	89 500	59 000	172 300	38 500	443 600

Beim Ausschütten des Chilisalpeters aus den Säcken bleibt immer ein nicht unbedeutendes Quantum des stets feuchten Salzes daran hängen, was nicht nur Verlust verursacht, sondern auch die Säcke unbrauchbar und zugleich höchst feuergefährlich macht. Man thut daher gut, die Säcke mit heißem Wasser auszulaugen und dann zu trocknen; die Lösung dampft man auf ein kleines Volum ein und läßt krystallisiren. In der Mutterlauge bleiben immer sehr viel Chloride, was dafür spricht, daß die Zerfließlichkeit des Natronsalpeters nicht ihm selbst, sondern dem beigemengten Magnesium- oder Calciumchlorid zukommt, da gerade nur das feuchteste Salz an den Säcken hängen bleiben wird.

6. Salpetersäure.

Man muß auch diesen Körper, obwohl er selbst ein Fabrikat ist, für die Schwefelsäurefabrikation als Rohproduct ansehen.

Die reine Salpetersäure, HNO_3, hat das Moleculargewicht 63, und kann gedacht werden als bestehend aus 85,71 Gewthln. Salpetersäureanhydrid und 14,29 Gewthln. Wasser. Im reinsten Zustande ist sie farblos, aber gewöhnlich ist die stärkste Säure gelb oder selbst roth gefärbt, indem sie etwas Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure), N_2O_4, enthält. Sie siedet bei 86°. Beim Sieden von wasserhaltiger Säure geht zuerst starke Säure über, bis der Siedepunkt auf 126° gestiegen ist, bei welchem Punkte das Thermometer stehen bleibt und eine Säure von constanter Zusammensetzung für jeden bestimmten Druck überdestillirt. Genau denselben Punkt erreicht man andererseits durch Destillation verdünnterer Säuren, wobei zuerst Wasser übergeht und die Rückstandssäure immer concentrirter wird, bis derselbe Punkt erreicht ist, bei dem die Säure beinahe die Zusammensetzung $2NO_3H, 3H_2O$, einen Gehalt von 60 Proc. N_2O_5 oder 70 Proc. HNO_3 und ein Volumgewicht von 1,42 hat.

Die in der 1. Auflage gegebene Tabelle von Kolb (Bull. Soc. ind. Mulh. 1866, p. 412; Wagner's Jahresber. 1866, S. 172) ist durch die von mir und Rey ausgearbeitete (Ztschr. f. angew. Chem. 1891, S. 165) zu ersetzen. Sie giebt die Volumgewichte für reine Salpetersäure bei 15°, bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum. Die Tabelle ist geordnet nach den specifischen Gewichten, woneben die Grade des „rationellen" Baumé'schen (= °B.) und diejenigen der in England ausschließlich üblichen Twaddell'schen Aräometer (= °T.) angeführt sind. Neben diesen werden im Folgenden häufig Angaben nach dem Fleischer'schen Densimeter gemacht werden, dessen Grade in Intervallen von 0,010 fortschreiten, so daß 1°D. (wie wir sie bezeichnen) = 2°T. ist (siehe Tabellen a. S. 70 bis 73).

Für Temperaturen von einigen Graden über und unter 15° sind die folgenden Correcturen anzubringen:

Volumgewicht	Correction für ± 1°	Volumgewicht	Correction für ± 1°
1,000 bis 1,020	∓ 0,0001	1,281 bis 1,310	∓ 0,0010
1,021 „ 1,040	0,0002	1,311 „ 1,350	0,0011
1,041 „ 1,070	0,0003	1,351 „ 1,365	0,0012
1,071 „ 1,100	0,0004	1,366 „ 1,400	0,0013
1,101 „ 1,130	0,0005	1,401 „ 1,435	0,0014
1,131 „ 1,160	0,0006	1,436 „ 1,490	0,0015
1,161 „ 1,200	0,0007	1,491 „ 1,500	0,0016
1,201 „ 1,245	0,0008	1,501 „ 1,520	0,0017
1,246 „ 1,280	0,0009		

Loring Jackson und Wing (Chem. Ztg., Repert. 1887, S. 273), später R. Hirsch (Chem. Ztg. 1888, S. 911) haben darauf hingedeutet, daß die Gegenwart von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure in der Salpetersäure einen ganz erheblichen Einfluß auf das Volumgewicht hat. So besaß z. B. der Vorlauf einer Destillation das Volumgewicht 1,62, aber enthielt 12 Gew.-Proc. HNO_2. Hirsch nimmt an, aber ohne genügenden Beweis, daß jedes Procent HNO_2 das Volumgewicht um 0,01 erhöht. Der Verfasser hat mit Marchlewski diesen Gegenstand näher untersucht (Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 10). Bei Säure von 1,49 specif. Gew. $\left(\text{bei } \frac{15^0}{4^0}\right)$ muß man die in folgender Tabelle angegebenen Abzüge machen, um das der wirklich vorhandenen NO_3H entsprechende specifische Gewicht zu finden, wenn die beistehenden Gehalte an N_2O_4 vorhanden sind.

Proc. N_2O_4	Aenderung des specifischen Gewichtes durch die N_2O_4	Proc. N_2O_4	Aenderung des specifischen Gewichtes durch die N_2O_4	Proc. N_2O_4	Aenderung des specifischen Gewichtes durch die N_2O_4
0,25	0,0005	4,50	0,0288	8,75	0,0583
0,50	0,0008	4,75	0,0305	9,00	0,0600
0,75	0,0015	5,00	0,0323	9,25	0,0616
1,00	0,0030	5,25	0,0337	9,50	0,0633
1,25	0,0048	5,50	0,0360	9,75	0,0650
1,50	0,0068	5,75	0,0378	10,00	0,0660
1,75	0,0078	6,00	0,0395	10,25	0,0682
2,00	0,0105	6,25	0,0418	10,50	0,0698
2,25	0,0125	6,50	0,0430	10,75	0,0714
2,50	0,0143	6,75	0,0448	11,00	0,0730
2,75	0,0163	7,00	0,0465	11,25	0,0745
3,00	0,0180	7,25	0,0472	11,50	0,0760
3,25	0,0199	7,50	0,0500	11,75	0,0775
3,50	0,0217	7,75	0,0517	12,00	0,0785
3,75	0,0235	8,00	0,0533	12,25	0,0805
4,00	0,0253	8,25	0,0550	12,50	0,0820
4,25	0,0269	8,50	0,0566	12,75	0,0835

Die oxydirenden Eigenschaften der Salpetersäure sind wohl bekannt, und können hier nicht weiter beschrieben werden, nur sei angeführt, daß eine Säure,

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtstheile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	NHO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,223
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,28	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252

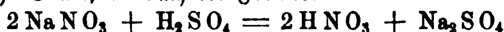
1,145	18,3	29	20,64	24,08	45,61	38,89	24,70	0,237	0,276	0,523	0,446	0,288
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,245	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtstheile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	63	42,76	49,89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	54,15	0,603	0,704	1,333	1,137	0,722
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1,148	0,728
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,04	88,71	56,34	0,633	0,739	1,400	1,193	0,758
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,768	1,455	1,240	0,788
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,365	38,6	73	50,13	58,48	110,75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	60,91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61,85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	63,84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,395	40,8	79	55,07	64,25	121,68	103,76	65,90	0,768	0,896	1,697	1,447	0,919
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125,75	107,24	68,10	0,800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	83	58,83	68,63	129,98	110,84	70,39	0,832	0,971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,48	114,63	72,80	0,867	1,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	1,082	1,955	1,667	1,058

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150
1,455	45,1	91	67,38	78,60	148,86	126,94	80,62	0,981	1,144	2,167	1,848	1,173
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1,023	1,198	2,259	1,927	1,224
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2,103	1,335
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2,704	2,306	1,465
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182,55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	99,27	1,249	1,457	2,759	2,353	1,494
1,507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502
1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1,476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	100,84	1,274	1,486	2,814	2,400	1,524
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2,413	1,532
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101,61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1,507	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1,510	2,860	2,439	1,549
1,519	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

welche mit niedrigeren Stickstoffoxyden beladen ist, wie die „rothe rauchende Salpetersäure“, noch stärker oxydirend wirkt als reine Salpetersäure, was wir später bei der Theorie der Schwefelsäurebildung werden in Betracht ziehen müssen.

Salpetersäure ist seit der Zeit Geber's, im 8. Jahrhundert v. Chr., bekannt gewesen; 1225 zeigte Raymundus Lullus, wie man sie durch Destillation einer Mischung von Thon und Salpeter darstellen könne. Heute wird sie stets durch Destillation von Chilisalpeter mit Schwefelsäure gewonnen, wobei man in der Praxis mehr Säure, als nach der Formel:

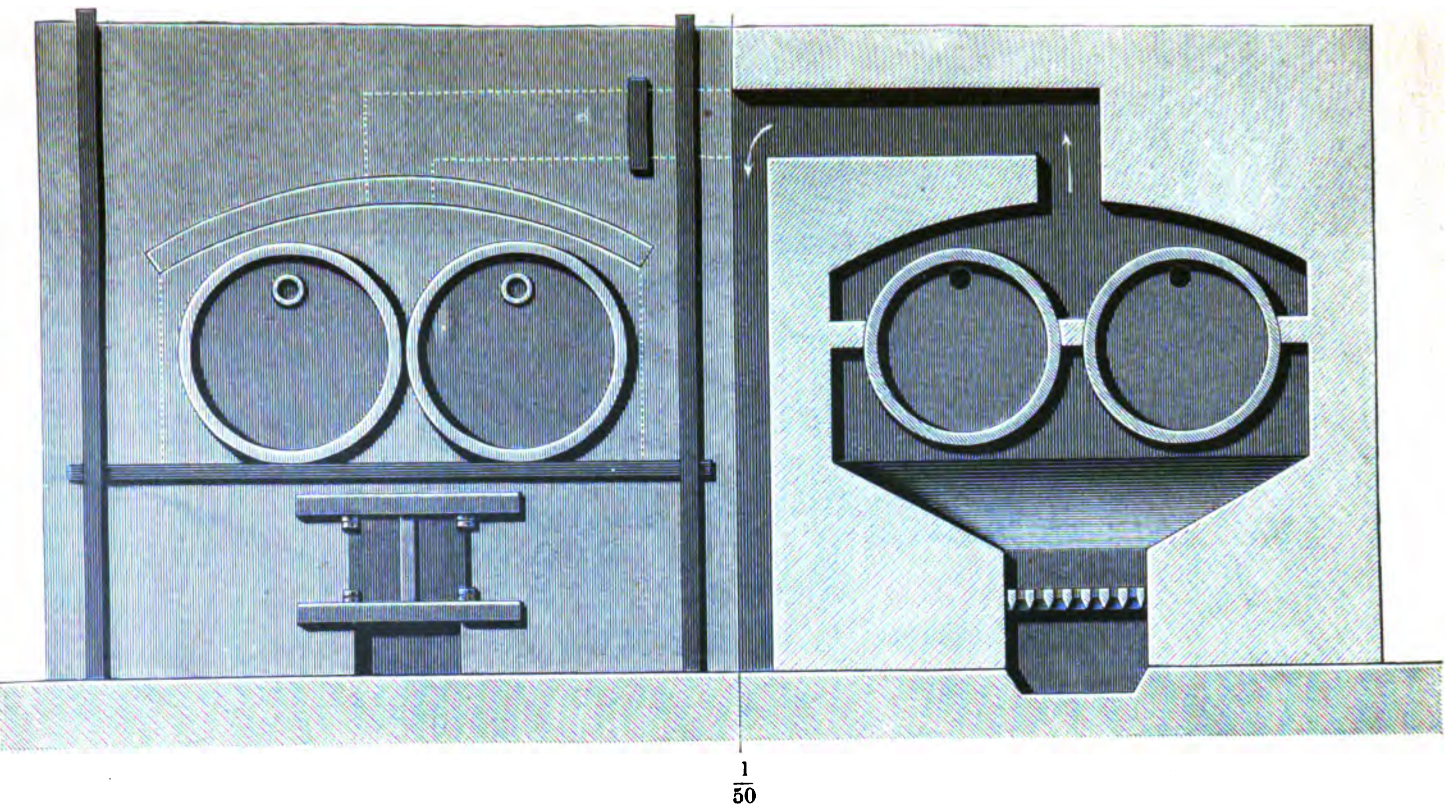


$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + Na_2SO_4$$

erforderlich wäre, anwenden muß. Nach dieser Formel brauchen 85 Thle. $NaNO_3$ 49 Thle. H_2SO_4, und geben 63 Thle. HNO_3 mit 71 Thln. Na_2SO_4, oder, was dasselbe sagen will, 100 Thle. 95 procentigen Chilisalpeters brauchen 57,6 Thle. H_2SO_4 oder 60 Thle. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (66° B. = 84° D.). Wenn man aber mit diesen Verhältnissen arbeitet, so wird stets ein gewisser Theil der Salpetersäure unter Abspaltung von Sauerstoff zersetzt, und rothe, rauchende Säure erhalten. Um diesen Verlust zu vermeiden, wird stets mehr als die theoretische Menge der Schwefelsäure, nämlich 20 bis 30 Proc. Ueberschuß angewendet, meist auch nur Säure von 60 bis 62° Baumé, so daß man entsprechend schwächere Salpetersäure erhält. Dies hat zugleich den Vortheil, daß eine entsprechende Menge von Natriumbisulfat entsteht, welche den Destillationsrückstand leichter schmelzbar macht und seine Entfernung aus den Retorten ungemein erleichtert. Wenn die Säure in Sodafabriken gemacht wird, wendet man meist noch mehr Schwefelsäure als oben angegeben an, da der Rückstand (technisch „Bisulfat“ genannt) ja nicht verloren geht, sondern in Mischung mit Kochsalz in die Sulfatfabrikation eingeht.

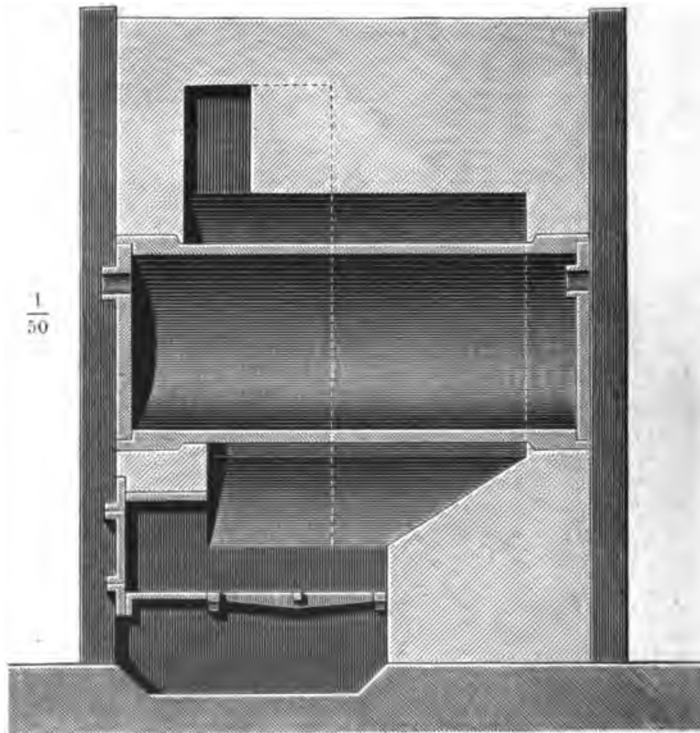
Die Fabrikation der Salpetersäure findet in ganz ähnlichen Apparaten statt, wie sie früher auch zur Salzsäurefabrikation angewendet wurden und im zweiten Bande dieses Werkes beschrieben sind, nämlich in Glasretorten (jetzt sehr wenig mehr im Großen angewendet) und gußeisernen Retorten. Die letzteren sind meist liegende Cylinder, etwa 0,6 m im Durchmesser und von 1,5 m Länge, mit 4 cm Metallstärke, wovon zwei von derselben Feuerung geheizt werden. Jeder Cylinder nimmt eine Beschickung von 75 kg Salpeter und etwa dieselbe Menge Schwefelsäure von 58 bis 60° B. (= 67 bis 71° D.) auf. Fig. 9 und 10 zeigen die gewöhnlich angewendete Gestalt der Retorten und deren Einmauerung nach richtigen Maßen in 1/50 der Naturgröße. Die beiden Enden der Cylinder liegen gewöhnlich frei und bestehen aus 4 cm dicken Gußeisenscheiben, welche in an die Enden des Cylinders angegossene Falze mit dem gewöhnlichen Eisenkitt (100 Eisenfeile, 5 Schwefelblüthe, 5 Salmiak) oder einer Mischung derselben mit gemahlenem, feuerfestem Thon u. dergl. eingekittet werden. Jedenfalls ist das hintere Ende in dieser Weise festgekittet; es ist mit einem Abzugsrohre für die Dämpfe versehen; das andere ist zum Abnehmen eingerichtet, und dient zum Eintragen des Salpeters zur Entleerung des Rückstandes und (vermittelst eines S-förmigen Rohres) zur Beschickung mit Schwefelsäure. Diese Deckel verursachen große Abkühlung und damit Verlust an Brennmaterial; man kann sie aber durch schlechte Wärmeleiter

Fig. 9.



(Steinplatten) so ziemlich vor Abkühlung schützen, da der hintere überhaupt gar nicht herausgenommen zu werden braucht, und der vordere ebenfalls an seiner Stelle bleiben kann, wenn in ihm ein kleines Mannloch zum Eintragen des Natronsalpeters und dicht über dem Boden ein mit eingeschliffenem Eisenstopfen versehenes Auslaufrohr für das am Ende der Operation zurückbleibende flüssige Salzgemenge angebracht ist, genau wie dies später bei Anwendung von Salpeter hinter den Kilns beschrieben werden wird. Man muß dann natürlich etwas mehr Schwefelsäure bei der Zersetzung verwenden, um einen leichter flüssigen Rückstand

Fig. 10.



zu erhalten. Die Concentration der Schwefelsäure wird gewöhnlich zu 60° Baumé (71° D.) genommen, und man erhält dann in den Vorlagen eine Salpetersäure von 40 bis 42° B. (38 bis 41° D.); will man schwächere Säure haben, so bringt man etwas Wasser in die Condensationsgefäße; will man stärkere, so muß man stärkere Schwefelsäure anwenden; doch kommt dies für die Schwefelsäurefabrikation nicht vor. Die allerstärkste rauchende Säure von 50° B. (53° D.) kann nur aus getrocknetem Chilisalpeter und Schwefelsäure von 66° B. (84° D.) erhalten werden.

Der bei der Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Ueberschuß von Schwefelsäure ist nicht verloren, da der Rückstand in den Sodafabriken immer als Zusatz bei der Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure angewendet wird, und

man so viel Schwefelsäure erspart, als er primäres Natriumsulfat (SO_4HNa) enthält.

Zuerst feuert man ziemlich stark; sobald aber die ersten Vorlagen warm werden, hält man mit dem Feuern inne, so daß während 18 Stunden von acht Vorlagen nur die ersten fünf sich warm anfühlen. Wenn die Hitze zu sehr steigt, kann der Inhalt der Retorten überkochen. Das Ende der Operation wird daran erkannt, daß die Vorlagen kalt werden; man verstärkt dann das Feuer auf kurze Zeit und läßt es dann ausgehen.

Die Cylinder werden öfters in der Art gegossen, daß man ihre obere Hälfte durch Ausmauern mit säurefesten Steinen gegen den Angriff der Säure schützen kann (Fig. 11); dies schadet aber nach Manchen eher mehr, als es nützt, denn wenn nur der obere Theil der Retorte recht heiß wird, so daß sich durchaus keine Säure daran condensiren kann, so wird er von den Dämpfen gar nicht angegriffen.

An vielen Orten (wie es scheint, in neuerer Zeit noch weit mehr als früher) verwendet man Retorten von ganz anderer Gestalt, nämlich gußeiserne Kessel von etwa 1,2 bis 1,5 m Weite und ebenso großer Höhe, 4 bis 5 cm im Metall stark, welche oben eine weite, mit einem Deckel verschließbare Oeffnung zur Einführung von Salpeter und Schwefelsäure und darunter ein seitliches Abzugsrohr für die Dämpfe haben, also einer Laboratoriumsretorte ähnlich sehen. Das Ganze ist in der Art eingemauert, daß es vollständig von den Feuergasen umgeben ist. Fig. 12 zeigt die Retorte mit Einmauerung, nach richtigen Maßen in $^1/_{50}$ der wirklichen Größe. *a* ist der Hals zum Beschicken, verschlossen durch einen mit einer Mischung von Thon und Gyps verkitteten Deckel. *b* ist das Rohr zur Ableitung der Dämpfe, welches auch, wie bei einer Laboratoriumsretorte, seitlich abgebogen sein kann; es sollte mit einem thönernen Rohre so weit ausgefüttert sein, als es sich bis zu dem Punkte abkühlen kann, wo das Metall von der Salpetersäure angegriffen werden würde. Das Rohr *c* dient zur Einführung der Schwefelsäure, *d* zum Ablassen des Rückstandes (durch einen Ueberzug vor dem Verbrennen zu schützen). Zuweilen fehlt das Rohr *d*; dann muß man den Rückstand am Schluß der Operation durch *a* ausschöpfen, was sehr unangenehm ist. Die Thür *e*, bestehend aus einer mit Asche gefüllten Eisenschale, dient dazu, um zu dem Mannloch *a* zu gelangen. Der Umstand, daß die ganze Retorte, einschließlich des Deckels, von den Feuergasen umgeben ist, bewirkt Ersparniß von Brennmaterial und gleichförmigere Erhitzung, was wegen der Gefahr des Springens vortheilhaft ist. Ein Kessel von 1,5 m Weite und gleicher Höhe faßt eine Beschickung von 450 kg Salpeter und braucht 16 bis 18 Stunden für jede Operation, einschließlich des Füllens und Entleerens.

Fig. 11.



An manchen Orten hat man halbcylindrische Gußeisentröge mit breiten Flanschen und senkrecht aufstehendem Rande, um ein Gewölbe darüber spannen

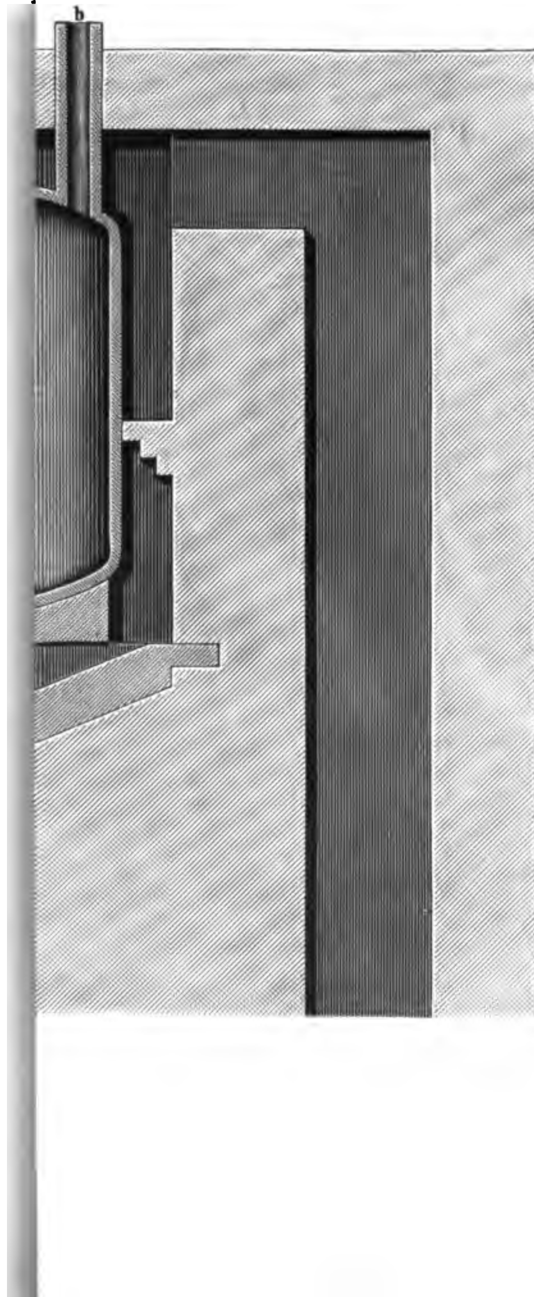
oder eine Steinplatte darauf legen zu können; oder große, auf der Seite liegende Kessel mit gerundetem Boden, während das offene Ende in der Vorderwand des Ofens liegt und durch eine Steinplatte verschlossen ist. Beide Formen sind nicht sehr gebräuchlich.

Der **Condensationsapparat** für die Salpetersäure besteht gewöhnlich aus **Woulf'schen** Flaschen (Bombonnes, Tonries) von Steinzeug, ganz wie bei der im nächsten Bande zu beschreibenden Salzsäure-Condensation, wovon 7 bis 9 Stück für die kleineren, oder 16 bis 24 Stück für die großen Retorten hinter einander angewendet werden. Je nach der beabsichtigten Concentration der Salpetersäure läßt man diese Vorlagen leer oder beschickt sie mit ein wenig Wasser. Zuweilen, aber nur ausnahmsweise, werden sie auch auswendig mit Wasser gekühlt. Jede Vorlage hat einen Bodenhahn zum Ablassen der Säure; diejenige aus den beiden ersten Vorlagen ist stets durch etwas übergerissene Schwefelsäure und Eisen verunreinigt. Je weiter die Vorlagen von der Retorte abstehen, desto schwächer ist die Säure. Da diese Flaschen hin und wieder springen, so ist es zweckmäßig, sie auf mit einer Schnauze versehene, schüsselförmige Unterlagen zu stellen.

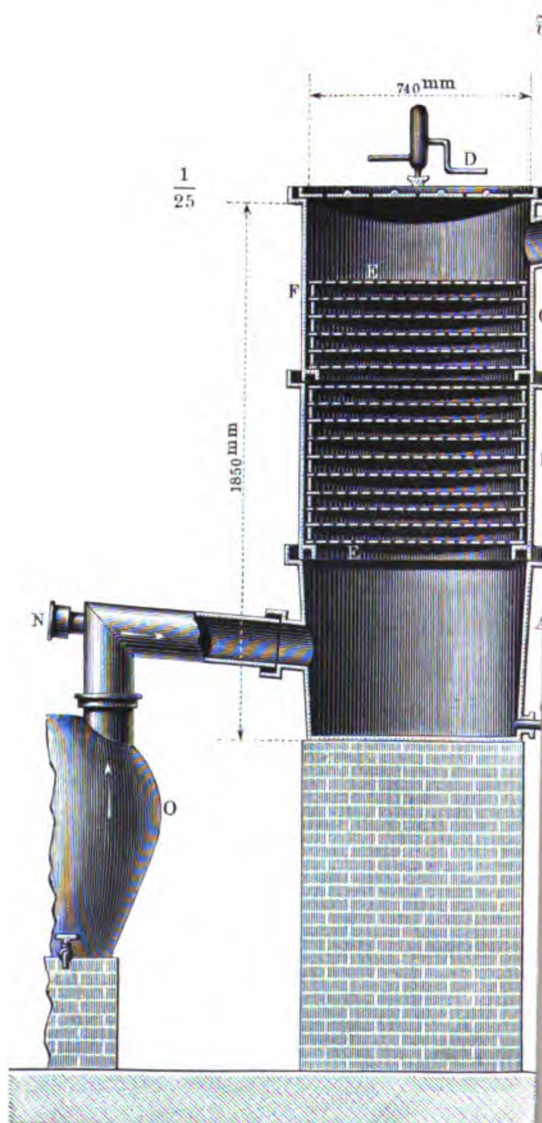
Als **Kitt** für die vorübergehenden Verbindungen verwendet man ein Gemisch von Thon und Pferdedünger u. dergl. m. Zum Einkitten der Bogenröhren in die Hälse der Vorlagen u. dergl. soll folgender Kitt gute Dienste leisten. Man schüttelt 3 g fein gepulverten Schwefel mit $2^1/_2$ kg heißem Leinöl, setzt $^1/_2$ kg geschnittene Kautschukabfälle zu und kocht unter Umrühren, bis Alles gelöst oder in eine homogene Masse verwandelt ist. Nach erfolgter Abkühlung mischt man die Substanz mit fein gemahlenem Schwerspath und arbeitet sie in einem eisernen Mörser durch, bis sie eine zähe, homogene Masse bildet. Dieser Kitt widersteht der Säure und behält dabei eine gewisse Elasticität. — Ein anderer Kitt, welcher sehr hart wird, besteht aus **Asbest und Wasserglas**. Man verwendet dazu feinpulverigen, körnigen (nicht faserigen) Asbest, den man mit einem Gemisch von concentrirter Wasserglaslösung und etwa dem 20fachen Volum Wasser zu einem dicken Teig knetet; am besten knetet man in diesen zuletzt noch so viel fein gemahlenen Schwerspath ein, als er aufnehmen will. Dieser Kitt wird namentlich in der Wärme bald sehr hart und widersteht den Säuren ausgezeichnet, indem die frei werdende Kieselsäure deren Eindringen in die Poren verhindert. Dagegen wird er in frischem Zustande durch Wasser (selbst kaltes), welches das Wasserglas auflöst, erweicht und zerstört.

Als **Material für die Gefäße, Leitungsröhren u. s. w.**, welche mit Salpetersäure in Berührung kommen, kann man bei verdünnteren Säuren nur Steinzeug oder (natürlich nur bei kleinen Abmessungen) Porcellan und Glas anwenden. Für concentrirte Säuren, etwa von 1,48 specif. Gew. an, ist Gußeisen das richtige Material, das sich auch für Salpetersäure**dämpfe** so lange eignet, als sie nicht condensirt werden. Bei Mischung mit starker Schwefelsäure, die wasserentziehend wirkt, kann auch Salpetersäure bis zu 1,4 spec. Gew. noch in Gußeisen, stärkere selbst in Schmiedeeisen behandelt werden. Für starke Säure wird auch Blei zuweilen für Gefäße, Leitungsröhren u. dergl. angewendet, ist aber weit größerer Abnutzung ausgesetzt, um so mehr, je verdünnter die Säure

Zu Seite 77.



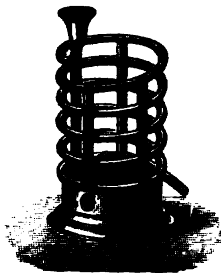
Zu Seite 80.



ist. Aluminium, an das man ebenfalls gedacht hatte, ist auch nicht zu verwenden (Lunge und Schmid, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 9).

In dem Condensationsapparate für Salpetersäure sind neuerdings einige Verbesserungen angebracht worden. Statt die Säuredämpfe direct in die erste Vorlage (Bombonne) streichen zu lassen, was selbst bei den besten Steinzeugflaschen wegen des raschen Temperaturwechsels häufigen Bruch verursacht, namentlich bei forcirter Arbeit, läßt man die Dämpfe neuerdings häufig auf verschiedene Weise abkühlen, ehe sie in die Vorlage treten. In England wendete man dazu zuerst mit Wasser gekühlte Steingutschlangen von der Form Fig. 13 an, welche man dort, aus den Fabriken von Doulton und Watts in Lambeth und anderen, in vorzüglicher Qualität und gegen Temperaturwechsel sehr wenig empfindlich, beziehen kann, die aber ziemlich theuer sind. Man findet jetzt diese Schlangen auch in vielen deutschen Fabriken, da sie auch von den einheimischen Steinzeugfabrikanten in vollkommen genügender Qualität dargestellt werden. Sie dauern mehrere Monate und ersparen bedeutend an Bruch der Vorlagen.

Fig. 13.



Eine billigere Vorrichtung ist von Göbel beschrieben worden (Dingl. polyt. Journ. **220**, 241), bestehend in einem geraden Glasrohr, das an beiden Enden gebogen ist und in kaltem Wasser liegt. Für jede Tonne Chilisalpeter braucht man $4^1/_2$ Tonnen Kühlwasser. Dieser Apparat scheint gute Dienste zu leisten, hat sich aber wenig verbreitet, wohl weil er mit großer Sorgfalt behandelt werden muß, damit die Glasröhren nicht springen.

Noch viel einfacher und billiger, freilich auch keinesfalls so wirksam als Göbel's Kühler, ist die Einschaltung von Glasröhren mit Luftkühlung zwischen Retorten und Vorlagen. Man erspart dann nicht nur das Kühlwasser, sondern kann auch mehrere einzelne Glasröhren anwenden, welche etwas conisch zulaufen und einfach in einander gesteckt werden (Fig. 14); nur muß man dem ganzen

Fig. 14.

Systeme so viel Fall geben, daß die condensirte Säure nicht in den Röhren stehen bleiben und durch die Fugen zurücktreten kann. Bei einer Länge von 3 bis 4 m (je länger desto besser) ist die Kühlung durch die Luft allein schon sehr wirksam.

Man findet ferner öfters eine Vorrichtung, um die aus der letzten Vorlage austretenden Gase noch mit Sicherheit aller nicht condensirten, aber noch nützlich verwendbaren Stickstoffverbindungen zu berauben, ehe sie in das Kamin treten. Es

ist dies ein kleiner Gay-Lussac'scher Absorptionsthurm, bestehend aus über einander gesetzten Thonröhren, gefüllt mit Kokes, und continuirlich mit Schwefelsäure von 60° oder 62° B. gespeist; die Gase treten unten ein und oben aus und geben dabei sämmtliche salpetrige und Untersalpetersäure an die Schwefelsäure ab, welche unten als mehr oder weniger reiche „Nitrose" anlangt und als solche in der Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann. Auf je 1000 kg Salpeter verbraucht man 180 bis 200 kg Schwefelsäure, und erhält dadurch, je nach dem Chlorgehalt des Salpeters, Stickstoffverbindungen entsprechend 3 bis 5 Proc. Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht.

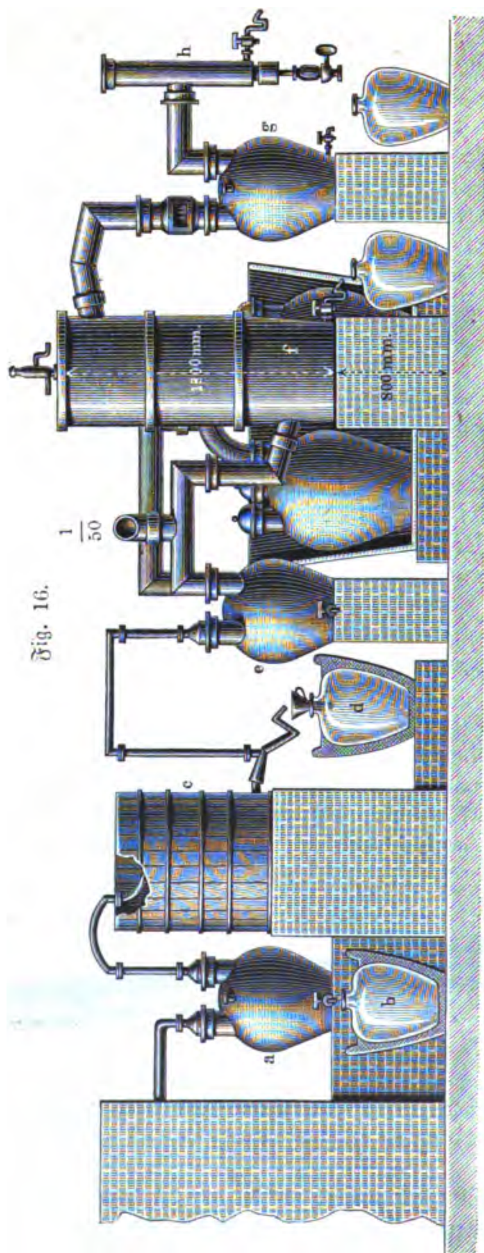


Fig. 16.

Man kann auch (namentlich empfiehlt sich dies mehr für Salpetersäurefabriken, welche nicht in Verbindung mit einer Schwefelsäurefabrik stehen) den Kokesthurm anstatt mit Schwefelsäure nur mit Wasser speisen. Wenn man dafür sorgt, daß immer überschüssige Luft vorhanden ist, wird nicht nur der letzte Rest von Salpetersäure condensirt, sondern auch die Untersalpetersäure in Salpetersäure umgewandelt und so gleichfalls gewonnen. Man benutzt ja dieselbe Reaction schon in mehreren anderen Fällen, um die früher als unnütz verloren gegebenen niederen Säuren des Stickstoffs wieder in Salpetersäure umzuwandeln.

Den Koksthürmen entschieden vorzuziehen sind die

von dem Verfasser (mit L. Rohrmann) construirten „Plattenthürme“, deren Construction später im Einzelnen beschrieben werden soll. Hier sei schon darauf hingewiesen, daß die Verwendung von Koks schon darum unmöglich rationell sein kann, weil dieser Salpetersäure zu salpetriger Säure und sogar Stickoxyd reducirt. Der Plattenthurm besteht nur aus bestem säurebeständigem Steinzeug und ist so construirt, daß die bestmögliche Condensationswirkung eintritt, indem die Berührung zwischen den Gasen und dem Wasser &c. eine möglichst vielfache und innige ist. Fig. 15 zeigt die von L. Rohrmann in Krauschwitz für Salpetersäure ausgeführte Combination. Es bedeutet hier *ABC* den aus Thoncylindern zusammengesetzten Thurm, *D* den Deckel mit Vertheilungsvorrichtung (Näheres in Cap. 8), *E* die eigenthümlich construirten (später zu beschreibenden) Platten mit je 1200 Löchern zu 6 mm Weite, *F* die Ringträger der Platten, *G* Ablaßhahn mit hydraulischem Verschluß, *H* Austrittsrohr, *J* Laterne zur Beobachtung der Condensation, *K* Vorlage zur Auffammlung des letzten Condensats, *L* Vermittelungsrohr zum Injector, *M* Injector zum Ansaugen von Luft durch den Rohrstutzen *N*, in Verbindung mit der letzten Condensationsvorlage *O*.

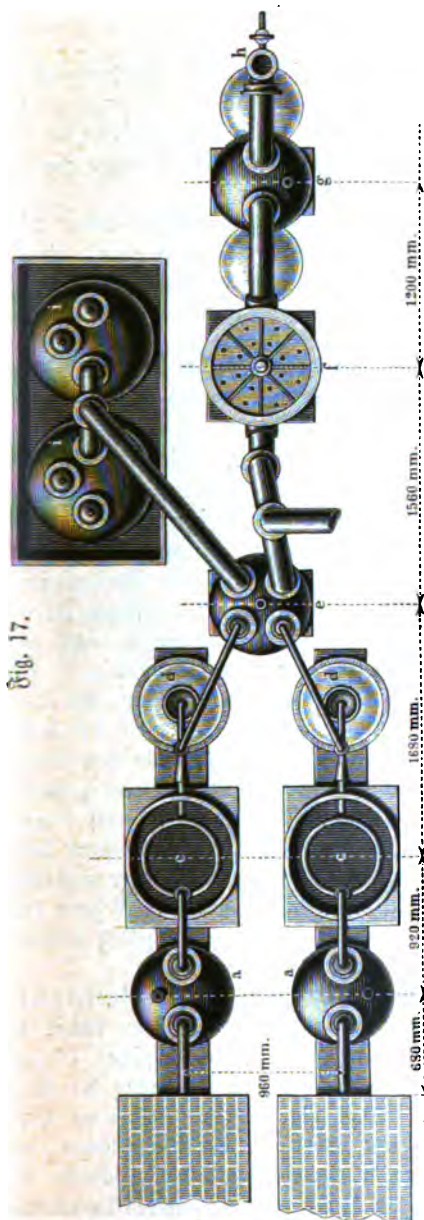


Fig. 17.

Fig. 16 und 17 geben (in Vorderansicht und von oben gesehen) eine Zusammenstellung der ganzen Salpetersäurecondensation, wie sie von der Rohrmann'schen Fabrik geliefert wird, für zwei Retorten zu je 300 kg Salpeterfüllung, zugleich mit Einrichtung für Raffinirung (Bleichen) der Salpetersäure (s. u.). *aa* sind Vorlagen für die unreine Säure, welche in die Ballons *b* abgelassen wird. *cc* Kühlschlangen, aus denen die reine Säure nach *d* fließt; *e* eine

Vorlage, in der sich die abziehenden Gase sammeln, um in den Plattenthurm *f* zu streichen, hinter dem wieder eine Vorlage *g* und der Injector *h* kommen; *ii* sind „Abtreibetöpfe“ zum Bleichen der Säure, gleichfalls mit dem Plattenthurm *f* verbunden.

Eine ganz aus Thonröhren bestehende, ebenfalls von L. Rohrmann in Krauschwitz gelieferte Condensation für Salpetersäure ist von O. Guttmann construirt worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 507). Dieselbe hat sich in der Praxis sehr gut bewährt; ihr Princip wird aus den Abbildungen Fig. 18 und 19 deutlich genug erhellen.

Die Abkühlung der Dämpfe und ihre Verdichtung zu flüssiger Säure wird durch die Röhrenform des Apparates ungemein befördert, um so mehr, als die Rohrwandungen bei den von L. Rohrmann ausgeführten Apparaten, Fig. 18 und Fig. 19 (a. S. 84), trotz der Länge von 2,50 m nur eine Dicke von 8 mm haben. Trotzdem ziemlich zahlreiche Kittstellen vorkommen, zeigen sich doch keine Undichtheiten, weil die Fugen entweder senkrecht oder im Winkel von 45° geneigt angelegt sind. Die sich verdichtende Säure läuft durch die kleinen Ansatzröhren unten in einen gemeinschaftlichen Sammler, ohne daß das Gas denselben Weg machen kann, da hydraulische Absperrung vorhanden ist. Die Gase streichen zuletzt durch einen der oben beschriebenen Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürme, wo sie mit Wasser und Luft zusammenkommen und dadurch auch der niedrigeren Stickstoffoxyde vollkommen beraubt werden, so daß keine Spuren derselben uncondensirt entweichen. Nach weiteren Mittheilungen Guttmann's (a. a. O. 1891, S. 238) eignet sich sein Apparat ganz besonders für die Fabrikation von stärkster Säure (für Nitroglycerindarstellung u. dergl. m.), wobei man die Operation weit schneller als früher ausführen und z. B. eine Retortenfüllung von 610 kg in 10 bis 11 Stunden abtreiben kann, mit einem Gesammtverluste von 7,4 Proc. der theoretisch erhaltenen Säure (in den besten Fällen sogar nur 3 Proc.), wenn die in dem Plattenthurm condensirte Säure von 1,3 bis 1,4 Vol.-Gew. gar nicht benutzt wird; wenn letzteres geschehen kann, wird der Verlust fast auf Null herabgehen. Uebrigens ist nach Guttmann der Lunge'sche Plattenthurm als Hülfsapparat bei diesem Systeme selbst dann sehr wesentlich, wenn man die in ihm erhaltene schwache Säure weglaufen läßt; denn ohne seine Benutzung ist zu viel Zug vorhanden und ist es dann trotz aller Vorsicht nicht möglich, so schwach zu feuern, daß nicht ein erheblich größerer Verlust (12 Proc.) stattfände.

Aus weiteren, zum Theil persönlichen Beobachtungen mit dem Guttmann'schen Condensationssystem sei Folgendes hinzugefügt. Man kann damit die Arbeit in den Retorten weit schneller ausführen, weil die anfänglichen Dimensionen der Röhren einen geringeren Widerstand für die Bewegung der Gase bieten, als die gewöhnlichen Apparate. Weiterhin, wo das Volum der Gase abnimmt, verringern sich die Rohrweiten und zuletzt giebt der Plattenthurm, wie oben erwähnt, die nöthige Sicherheit gegen Verluste durch die zu schnelle Bewegung der Gase. Die Condensation findet hier unter ganz anderen Umständen, als bei dem gewöhnlichen Apparate statt, in dem die condensirte Säure bis zu

Ende stehen bleibt und sich allmälig abkühlt; die Guttmann'schen Röhren bleiben immer heiß, die Säure enthält daher weit weniger Untersalpetersäure als

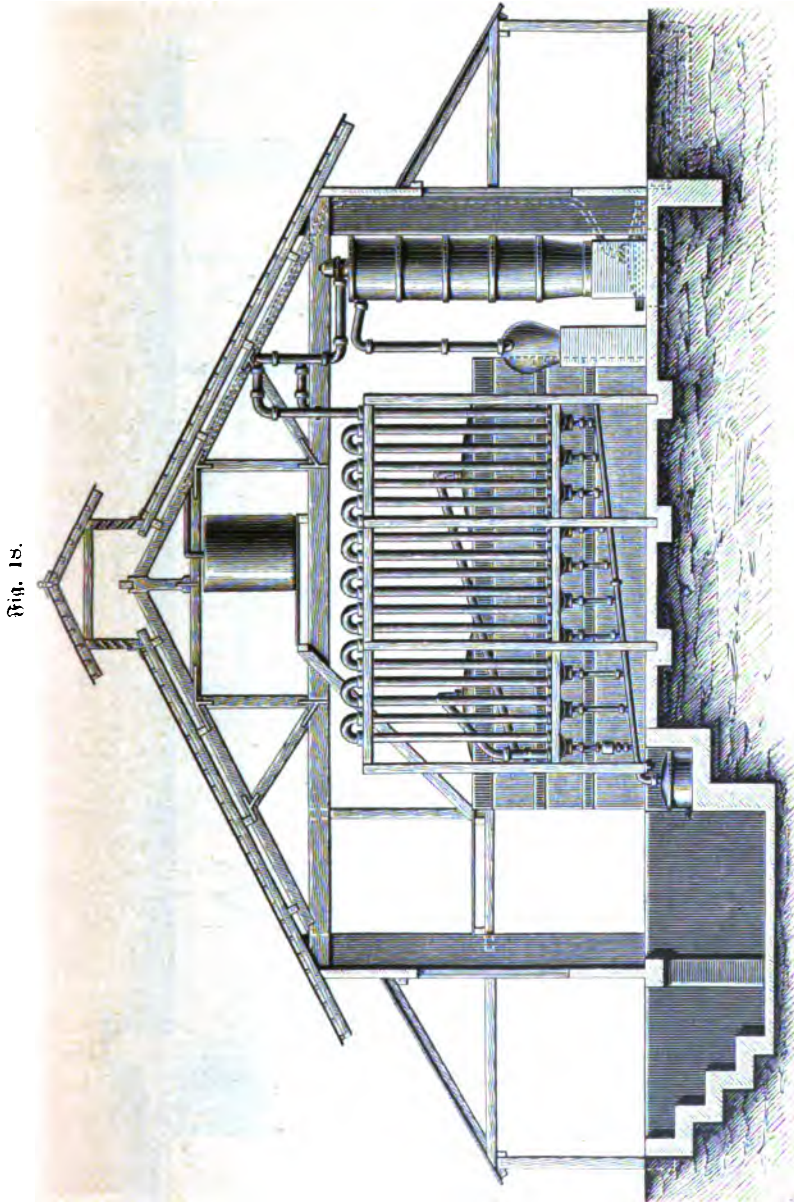


Fig. 18.

sonst und fällt thatsächlich stärker (95= bis 96 procentig) aus. Das Resultat ist in dieser Beziehung jedenfalls analog wie bei den unten beschriebenen Verfahren

von Hirsch und der Chemischen Fabrik Griesheim. Das Guttmann'sche System dürfte zur Zeit als eines der besten für Condensation der Salpetersäure bezeichnet werden.

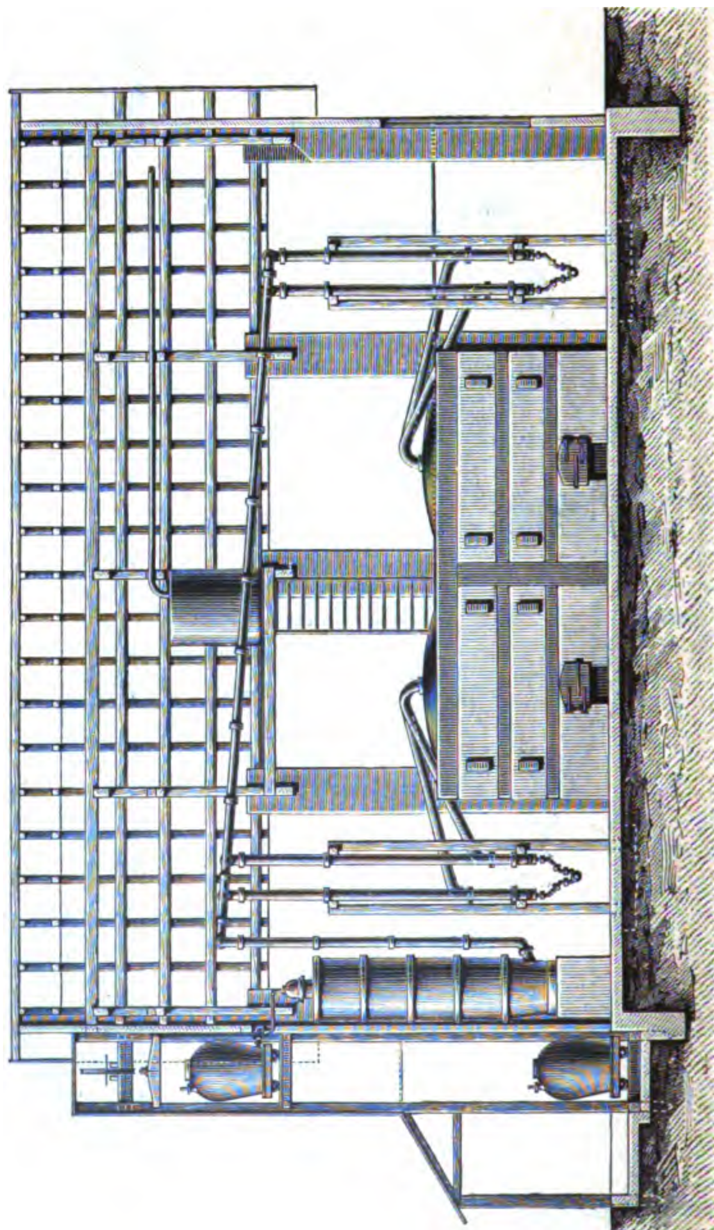


Fig. 19.

Das sogenannte Raffiniren oder Bleichen der Salpetersäure besteht bekanntlich nur in dem Austreiben der Untersalpetersäure, so daß schließlich eine ganz farblose Säure erhalten wird. Es geschah früher stets durch anhaltendes Erwärmen im Wasserbade, und war eine sehr langwierige und ziemlich kostspielige Operation.

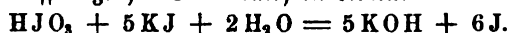
Diese Operation wird bedeutend vereinfacht, wenn man in die ganz schwach erwärmte Säure einen Luftstrom einbläst, wodurch sie in verhältnißmäßig sehr kurzer Zeit entfärbt wird; die Luft mit den in ihr fortgeführten Gasen wird durch einen kleinen mit Wasser gespeisten Koksthurm oder weit besser durch einen Plattenthurm (siehe S. 82) geleitet, in welchem sich eine verdünnte Salpetersäure condensirt. Für die Schwefelsäurefabrikation kann dies natürlich fortfallen.

Hirsch (Deutsch. Pat. Nr. 46096) läßt die unreine Säure durch eine in Wasser von 80° stehende Thonschlange laufen, in welche von unten Luft eingeblasen wird. Die Speisung mit Säure ist derart eingerichtet, daß diese am Boden mit 60° Wärme und genügend gebleicht ausläuft; sie geht durch eine zweite Schlange zur Abkühlung und dann in die Ballons. Die oben entweichenden Gase werden in gewöhnlicher Weise behandelt. Eine Schlange kann mehrere Tonnen Säure täglich raffiniren. Dieselbe Vorrichtung dient zur Austreibung von Salpetrigsäure und Salpetersäure aus der Nitrobenzol- und Nitroglycerin-Abfallsäure; in diesem Falle bläst man unten auf 150° erhitzte Luft oder Dampf ein und regulirt die Speisung so, daß unten fast reine Schwefelsäure, noch 140° C. warm, austritt. (Die Schlangen werden bei diesem Verfahren sehr stark beansprucht und werden kaum längere Zeit halten.)

Nach einem Patente der Chemischen Fabrik Griesheim (Deutsch. Pat. Nr. 59099) bringt man hinter der Salpetersäureretorte einen Rückflußkühler an, aus welchem die condensirte Säure in ein bei einer Temperatur von 80° gehaltenes Sammelgefäß läuft. Aus dem Rückflußkühler sollen nur die niederen Stickstoffoxyde und Halogenverbindungen, aber keine Salpetersäure entweichen; sie werden dann in bekannter Weise mit Luft und Wasser behandelt (jedenfalls am besten in einem Plattenthurm). Die Säure im Sammelgefäße ist dann auch ohne besonderes Raffiniren als genügend reine Salpetersäure zu betrachten. Wenn man in das Sammelgefäß Luft oder ein anderes Gas einleitet, so kann man dessen Temperatur auch unter 80° halten; ebenso kann man bis 60° herabgehen, wenn man nicht ganz concentrirte Säure macht, da diese die Untersalpetersäure schon bei niedrigerer Temperatur abgiebt. — Nach persönlichen Beobachtungen des Verfassers in Griesheim scheint dieses Verfahren ein ausgezeichnetes zu sein. Die gesammte Condensationseinrichtung beschränkt sich auf eine Thonschlange (von Ludw. Rohrmann in Kauschwitz), die in einem auf 30° C. gehaltenen Kühlfaß steht, und aus der die Salpetersäure ganz rein und stark (49 bis 49½° B., nur zuletzt schwächer) abläuft. Eine Vorlage mit zwei Hälsen steht zwischen der Retorte und der Schlange, und empfängt von einer Seite das Gas, um es auf der anderen Seite in die, höher aufgestellte, Thonschlange abzugeben, aus der die condensirte Säure in dieselbe Vorlage zurückläuft. Oben aus der Schlange entweicht das Untersalpetersäuregas in einen, einer größeren Anzahl von Apparaten gemeinschaftlichen Thurm, in dem man sie nach Belieben als flüssiges N_2O_4 oder durch Zufuhr von Wasser und Luft als schwache Salpetersäure gewinnen kann.

Die Verunreinigungen der käuflichen Salpetersäure können folgende sein. Chlor, Schwefelsäure, fester Rückstand, Eisen sind in bekannter Weise leicht nachzuweisen. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure werden am besten bestimmt, indem man die Säure aus einer Bürette in eine warme, verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat einlaufen läßt, wie im nächsten Capitel beschrieben werden wird. (Der Einfluß der salpetrigen Säure auf das Volumgewicht der Salpetersäure ist schon S. 69 bemerkt worden.)

Jod erkennt man, indem man 1 ccm zur Entfernung der niedrigeren Stickoxyde und zur Oxydation allen Jods zu Jodsäure kocht, mit 5 ccm vorher ausgekochtem Wasser verdünnt und einige Tropfen einer Lösung von Jodkalium und Stärke in luftfreiem Wasser zusetzt. Eine blaue Farbe zeigt die Anwesenheit von Jod in der ursprünglichen Säure durch die Reaction:



$$HJO_3 + 5\,KJ + 2\,H_2O = 5\,KOH + 6\,J.$$

Nach Beckurts (Fischer's Jahresb. 1886, S. 305) ist diese Reaction weit empfindlicher als die gewöhnliche (Reduction der Jodsäure durch Zink und Ausziehen des freien Jods durch Schwefelkohlenstoff); aber selbstredend muß man einen Gegenversuch machen, um sich zu überzeugen, daß das angewendete Jodkalium nicht von vornherein jodsaures Kali enthält.

Folgende Kostenberechnung für Salpetersäure, welche aus der Praxis stammt, mag hier wiedergegeben werden, obwohl sie schon ziemlich alt ist (wie schon aus dem hohen Salpeterpreise hervorgeht), und ich auch sonst nicht dafür einstehen kann.

a) Für Säure von 36° B. (33° D.):

4 Cylinder à 200 kg Natronsalpeter zu 40 Frcs.	320,00	Frcs.
800 kg Schwefelsäure 60° B. zu 7 Frcs. . . .	56,00	„
500 „ geringe Braunkohle zu 1,80 Frcs. . . .	9,00	„
2 Arbeiter zu 3,50 Frcs.	7,00	„
Zinsen und Abschreibung	10,00	„
Generalkosten	2,00	„
Verpackung 2c.	70,00	„
1050 kg Salpetersäure 36° B.	474,00	Frcs.
100 „ „ 36° „	45,14	„

b) Für Säure von 50° B. (53° D.).:

300 kg Salpeter (getrocknet) zu 48 Frcs. . . .	144,00	Frcs.
300 „ Schwefelsäure 66° B. zu 16 Frcs. . . .	48,00	„
300 „ Braunkohle zu 1,80 Frcs.	5,40	„
Arbeitslohn	6,00	„
Diverse und Generalkosten	15,00	„
Kleine Ausgaben	14,00	„
180 kg Salpetersäure 50° B.	232,40	Frcs.
Abzüglich 250 Bisulfat zu 8 Frcs.	20,00	„

Also 100 kg Säure von 50° B. = 118 Frcs. (ohne Verpackung).

Sorel giebt folgende neuere Kostenberechnung aus einer französischen Fabrik (St. Gobain) für 100 kg Salpetersäure von 36° B. (33° D.), bei Anwendung von zwei großen Cylindern:

Aufsicht (1/4 des Lohnes des Vorarbeiters) . . .	0,59	Frcs.
Arbeitslohn	1,13	"
76,33 kg Salpeter zu 27 Frcs.	20,69	"
83,69 " Schwefelsäure 60° B. (71° D.) zu 2,25 Frcs.	1,89	"
36 kg Kohlen zu 2,15 Frcs.	0,77	"
Beleuchtung	0,27	"
Reparaturen	2,55	"
Allgemeine Kosten	0,65	"
	28,54	Frcs.
Abzüglich 88,54 kg Bisulfat zu 2,25 Frcs. . . .	1,99	"
Kosten von 100 kg Salpetersäure 36° B.	26,55	Frcs.

Zum theilweisen Ersatz von frischer Salpetersäure wird in der Schwefelsäurefabrikation in ziemlich großer Menge auch die salpetersäurehaltige Schwefelsäure benutzt, welche in den Anilinfabriken bei der Darstellung des Nitrobenzols und in den Dynamitfabriken bei derjenigen des Nitroglycerins und in anderen analogen Fällen als Abfallproduct erhalten wird. Nur muß man selbstredend, namentlich bei der Säure vom Nitroglycerin, auf die sorgfältigste Entfernung aller Oeltröpfchen halten. Man kann diese Säuren im Gloverthurm herablaufen lassen; wenn dies angeht, so ist es immer noch der beste Weg zur Entfernung und Verwerthung der Stickstoffsäuren, da alle anderen Methoden umständlicher sind. Die Abfallsäure vom Nitrobenzol hat gewöhnlich noch 1,64 specif. Gewicht und einen Gehalt von etwa 1 Proc. NO_3H und 1/4 Proc. Nitrobenzol. Die Nitroglycerinabfallsäure enthält bis 10 Proc. NO_3H neben 70 H_2SO_4 und 20 H_2O; die Pyroxylinabfallsäure 11 bis 12 Proc. NO_3H, 72 H_2SO_4, 5 H_2O. Man kann diese Abfallsäuren auch zum Ersatz eines Theiles der Schwefelsäure in der Salpetersäurefabrikation brauchen, oder die Salpetersäure daraus durch „Denitriren" in ähnlicher Weise gewinnen, wie es im 8. Capitel beschrieben werden wird; vergl. auch das Patent von Hirsch, S. 85.

Der feste Rückstand von der Salpetersäurefabrikation, technisch als „Bisulfat" bezeichnet (im Englischen „nitre-cake"), ist im Wesentlichen ein Gemenge von neutralem und saurem Natriumsulfat, zuweilen mit kleinen Mengen von unzersetztem Nitrat. Wir behandeln dasselbe ausführlicher im zweiten Buche („Glaubersalz und Salzsäure") und bemerken hier nur, daß der größte Theil davon in den Sodafabriken mit Kochsalz gemischt auf gewöhnliches Sulfat und Salzsäure verarbeitet wird. Ein Theil wird auch direct an die Glashütten verkauft, wo es jedoch nur unvortheilhaft verwerthet wird. Kirkmann (Engl. Pat. Nr. 5703, 1889) will es als Absorptionsmittel für Ammoniak anwenden, wobei aber das Na_2SO_4 gar nicht verwerthet wird. Manche Fabriken sind gezwungen, es ganz wegzuwerfen.

Giles, Roberts u. Boake (Engl. Pat. Nr. 11979, 1890) wollen das sogenannte Bisulfat durch Zusatz von Schwefelsäure in ein „Pentasulfat", $Na_2O, 5SO_3 + 3aq.$, umwandeln, welches in eisernen Trommeln oder gewöhnlichen Fässern transportirt werden kann und für gewisse Zwecke günstige Verwendung findet.

Drittes Capitel.

Eigenschaften und Analyse der technisch angewendeten Oxyde und Säuren des Schwefels.

Schwefeldioxyd, SO_2

(Schweflige Säure, Schwefligsäureanhydrid).

Das Schwefeldioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein farbloses Gas von erstickendem Geruch, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend. Selbst bei Verdünnung mit sehr viel Luft hat es noch eine sehr schädliche Wirkung auf die Pflanzenwelt (vergl. unten) und auf den thierischen Organismus.

Schwefeldioxyd besteht aus 50 Gew.-Proc. Schwefel und 50 Proc. Sauerstoff. Sein Volumgewicht ist von verschiedenen Beobachtern zwischen 2,222 und 2,247 (Luft = 1) gefunden worden; die Berechnung aus dem Moleculargewicht ergiebt 2,213. Ein Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2,8634 g. Sein Ausdehnungscoefficient ist nicht genau gleich dem der Luft, sondern etwas größer, besonders bei niedrigeren Temperaturen, nämlich nach Amagat für jeden Grad C.

zwischen 0° und 10°	0,004233	bei 150°	0,003718
„ 10° „ 20°	0,004005	„ 200°	0,003695
bei 50°	0,003846	„ 250°	0,003685
„ 100°	0,003757		

Seine specifische Wärme ist 0,1544 (Wasser = 1) oder 0,3414 (Luft = 1).

Die Dichte von gesättigtem Dampfe von gasförmigem Schwefeldioxyd (d. h. in Berührung mit flüssigem SO_2), im Verhältniß für Wasser von 0° als Einheit, ist nach Cailletet u. Mathias (Compt. rend. **104**, 1563):

bei 7,3° C.	0,00624	bei 45,4° C.	0,0218
„ 16,5° „	0,00858	„ 58,2° „	0,0310
„ 24,7° „	0,0112	„ 78,7° „	0,0464
„ 37,5° „	0,0169	„ 91,0° „	0,0626

bei 100,6° C. . . .	0,0786	bei 144° C. . . .	0,2195
„ 123° „ . . .	0,1340	„ 152,5° „ . . .	0,3426
„ 130° „ . . .	0,1607	„ 154,9° „ . . .	0,4017
„ 135° „ . . .	0,1888	„ 156° „	kritischer Punkt.

Die Bildungswärme eines Molecüls SO_2 (= 64) aus gewöhnlichem, rhombischem Schwefel ist nach Thomsen = 71 080 W.-E., nach Berthelot = 69 260 W.-E.

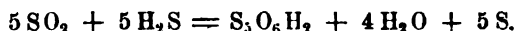
Durch mäßige Abkühlung kann Schwefeldioxyd selbst ohne Anwendung von Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche farblos und beweglich ist, fast dieselbe Lichtbrechung wie Wasser besitzt und bei — 10° C. siedet. Wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur aus einem Behälter abläßt, so bleibt sie einige Zeit im flüssigen Zustande, indem die Verdampfung sie unter ihren Siedepunkt abkühlt. Ihr specifisches Gewicht bei — 20° ist = 1,4911, bei 0° = 1,4333, bei + 21,7° = 1,3757; ihre latente Wärme bei 0° = 91,2, bei 10° = 88,7, bei 20° = 84,7, bei 30° = 80,5. Ihre Dampfspannung ist

bei 0° = 0,53 Atmosphären Ueberdruck,
„ 10° = 1,26 „ „
„ 20° = 2,24 „ „
„ 30° = 3,51 „ „
„ 40° = 5,15 „ „

Die schweflige Säure entsteht beim Verbrennen des Schwefels und beim Erhitzen (Rösten) vieler Schwefelmetalle bei Luftzutritt; bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren sowohl auf die Salze der schwefligen Säure selbst (Sulfite) als auch auf diejenigen der unterschwefligen Säure (Hyposulfite = Thiosulfate) und sämmtlicher Polythionsäuren; beim Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefel, oder von concentrirter Schwefelsäure mit Schwefel, Kohle, organischen Körpern, manchen Metallen; beim starken Erhitzen des Dampfes von Schwefelsäureanhydrid oder von Schwefelsäurehydrat neben Sauerstoff und bezw. Wasser, und beim Glühen vieler Sulfate, wobei die zuerst frei werdende Schwefelsäure sofort in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt.

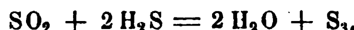
Es entsteht also auf sehr verschiedenen Wegen schweflige Säure durch Reductionsprocesse aus der Schwefelsäure. Andererseits aber geht mit noch größerer Leichtigkeit die schweflige Säure durch Oxydationsprocesse in Schwefelsäure über, und sie ist daher eines der häufigsten und wirksamsten Reductionsmittel. Unter gewissen Umständen (durch Einwirkung des Lichtes, des elektrischen Stromes oder sehr hoher Temperatur bei gleichzeitigem starken Druck) zerfällt die schweflige Säure in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid. Bei Gegenwart von Sauerstoff, z. B. aus der atmosphärischen Luft, oder von leicht Sauerstoff abgebenden Körpern, wie der höheren Oxyde des Stickstoffs, des Mangans, des Bleies, bilden sich Schwefelsäure oder deren Salze. Eine sehr wichtige Reaction ist auch diejenige mit Schwefelwasserstoff. Die trockenen Gase wirken, wie es scheint, gar nicht auf einander ein. Auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt keine Einwirkung ein, wenn die Temperatur über 400° ist (E. Mulder). Bei

gewöhnlicher Temperatur entsteht Wasser und Schwefel, daneben aber immer Pentathionsäure, nach der Gleichung:



$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = S_5O_6H_2 + 4\,H_2O + 5\,S.$$

Zugleich geht daneben her noch der Vorgang:



$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + S_3,$$

und wiegt der eine oder andere vor, je nach dem Verhältnisse der beiden Gase in der Mischung.

Mit Wasser bildet das Schwefeldioxyd, SO_2, nicht die eigentliche schweflige Säure, SO_3H_2, sondern nur unter bestimmten Verhältnissen eine feste Verbindung mit bedeutend mehr Wasser (9, 11 oder 15 H_2O auf SO_2), über welche noch keine volle Bestimmtheit herrscht. Das Schwefeldioxyd löst sich jedoch in ziemlich bedeutender Menge in Wasser, und diese Lösung verhält sich in jeder Beziehung, als ob sie die eigentliche Säure, SO_3H_2, enthielte; daraus dunstet freilich schon bei gewöhnlicher Temperatur nur Schwefeldioxyd, SO_2, ab. 1 Maß Wasser absorbirt bei 0,76 m Druck und 0° beinahe 80 Maß SO_2. Der Absorptionscoefficient ist nach Bunsen und Schönfeld bei Temperaturen zwischen 0° und 20°:

$$79{,}789 - 2{,}6077\,t + 0{,}029349\,t^2,$$

zwischen 21 und 40°:

$$75{,}182 - 2{,}1716\,t + 0{,}01903\,t^2.$$

Die gesättigte Säure enthält bei 0° 68,861 Maß gasförmige SO_2 und hat ein Volumgewicht von 1,06091; bei 10° enthält sie 51,383 Vol. gasförmige SO_2 und hat das Volumgewicht 1,05472, bei 20°: 36,206 Vol. SO_2, Volumgewicht 1,02386. Das absorbirte Gas entweicht nicht beim Gefrieren; beim Kochen erst nach längerer Zeit vollständig. Weingeist absorbirt ein viel größeres Volum schweflige Säure (bei 0,76 m Druck und 0° 328,62 Volum SO_2).

Eine nicht sehr abweichende Tabelle über die Löslichkeit von schwefliger Säure in Wasser und verschiedener Temperatur bei 0,760 m Quecksilberdruck findet sich im Jahresbericht von Kopp und Will für 1861, S. 54.

Giles und Shearer (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 503) geben die folgende Tabelle über den Procentgehalt der Lösungen von schwefliger Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten bei 15,5° C.:

Specif. Gew.	Procent SO_2	Specif. Gew.	Procent SO_2	Specif. Gew.	Procent SO_2
1,0051	0,99	1,0297	5,89	1,0541	10,75
1,0102	2,05	1,0353	7,01	1,0597	11,65
1,0148	2,87	1,0399	8,08	(bei 12,5°)	
1,0204	4,04	1,0438	8,68	1,0668	13,09
1,0252	4,99	1,0492	9,80	(bei 11°)	

Scott (Wagner's Jahresbericht für 1871, S. 219) giebt folgende Tabelle über die Volumgewichte der wässerigen schwefligen Säure bei 15°:

Procentgehalt an SO_2	Volumgewicht	Procentgehalt an SO_2	Volumgewicht	Procentgehalt an SO_2	Volumgewicht
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0056	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

Nach Scott wendet man bei dem zur Darstellung reiner (nur mit Kohlensäure, aber nicht mit Luft gemischter) schwefliger Säure in der Technik üblichsten Verfahren, nämlich bei dem Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle, die erstere am besten mit einem Gehalte von 74 Proc. SO_3 = 1,825 Volumgewicht an. Bei stärkerer Schwefelsäure wird ein Theil derselben zu Schwefel reducirt, welcher mit dem Eisen des Apparates Schwefeleisen geben kann, bei verdünnterer tritt Schwefelwasserstoff auf. Um das Präparat vollständig rein zu erhalten, solle man dem Waschwasser zweckmäßig schwefligsaures Blei oder grob zerkleinerte Kohle zusetzen.

Ihrer Constitutionsformel entsprechend bildet die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen, gesättigte oder neutrale, SO_3M_2, und saure, SO_3MH, welche mit den Salzen der Kohlensäure isomorph sind.

Durch Vereinigung von trockener gasförmiger schwefliger Säure und trockenem Sauerstoff unter dem Einflusse eines starken elektrischen Stromes soll nach Berthelot das krystallisirende Anhydrid der Ueberschwefelsäure, S_2O_7, entstehen.

Schwefeldioxyd wird von wasserfreiem Bariumoxyd bei 200°, besser bei 230°, absorbirt; von Strontiumoxyd bei 230°, besser bei 290°; in beiden Fällen bildet sich das normale Sulfit. Calciumoxyd giebt damit bei 400° ein basisches Sulfit $Ca_6O_5O_{16}$, welches bei 500° in Sulfat und Sulfid zerfällt. Magnesia absorbirt SO_2 sehr langsam bei 326°, und bald darüber entsteht Sulfat (Birnbaum und Wittich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 651).

Die zwischen schwefliger Säure und den Oxyden und Säuren des Stickstoffs eintretenden Reactionen werden in einem späteren Theile dieses Capitels behandelt werden.

Schädliche Wirkungen der schwefligen Säure (des Hüttenrauches).

Die Menge von SO_2, welche in der Luft vorhanden sein kann, ohne der Gesundheit zu schaden, wird von Hirt (Gewerbekrankheiten, S. 15) auf 1 bis

3 Proc. angegeben; aber dies ist offenbar total unrichtig, wie auch die entsprechenden Angaben desselben Verfassers über die schädlichen Wirkungen anderer Gase. Ogata (Archiv f. Hygiene 1884, S. 223) fand, daß 0,04 Proc. SO_2 nach einigen Stunden Athembeschwerden verursacht; er konnte in Luft, welche 0,05 Proc. SO_2 enthielt, nicht einen einzigen vollen Athemzug thun. Sie ist ein acutes Blutgift.

Schweflige Säure ist auch der Pflanzenwelt sehr schädlich, und ist einer der Hauptbestandtheile des „Hüttenrauches", welcher so oft in Fabrikgegenden zu Klagen Veranlassung giebt. Allerdings enthält der Hüttenrauch andere schädliche Bestandtheile, namentlich solche von saurer Natur, wie Schwefelsäure, Salzsäure und zuweilen Stickstoffsäuren. Indem wir die letzteren, und an diesem Orte auch die Salzsäure außer Betracht lassen, wollen wir nunmehr eine Beschreibung der Wirkungen des gewöhnlichen Hüttenrauches geben, wie er vor Allem durch metallurgische Operationen entsteht, und welcher hauptsächlich SO_2 und SO_3 enthält.

Eine ausführliche Untersuchung über den Einfluß des Hüttenrauches zu Freiberg auf die Vegetation und die Gesundheit der Hausthiere ist von Freytag angestellt worden (Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1873, S. 3 bis 73), aus welcher Folgendes ein Auszug der Ergebnisse ist (nach Wagner's Jahresber. 1873, S. 180): Die schweflige Säure, Schwefelsäure, arsenige Säure und die Zinksalze der Freiberger Hütten können unter ungünstigen Umständen auch noch bei den heutigen Condensationseinrichtungen der Vegetation der benachbarten Grundstücke einen sichtbaren Schaden in der Weise zufügen, daß sie bei hinreichender Concentration auf den schwach bethauten Blättern aufgenommen werden, beim Verdunsten des Wassers die befallenen Organe corrodiren und genau in den Zustand versetzen, in welchen sie beim Erlöschen der Vegetation von selbst kommen. Diese Beschädigungen lassen sich stets schon durch den Augenschein und ebenso durch die chemische Analyse erkennen. Von einer Vergiftung des Bodens oder der ganzen Pflanze kann hierbei unter keinen Umständen die Rede sein. Die Annahme einer unsichtbaren Beschädigung der Vegetation durch die Hüttendämpfe und eines darauf begründeten Schadenersatzes ist unstatthaft und unzweckmäßig; denn sie widerspricht dem Grundprincip aller exacten Forschung und giebt der urtheilslosen Masse Veranlassung, immer neue Ansprüche für angeblich durch die Hütten erlittene Verluste zu erheben. Eine Abnahme des Nährwerthes der Futtermittel bei sichtbarer Beschädigung der Blätter kann nur in dem Verluste dieser Blätter und in der verringerten Befähigung der Pflanzen, Kohlensäure zu zersetzen und daraus organische Materie zu produciren, gesucht werden. Die auf den Blättern der Futtergewächse haftenden Metalloxyde und Metallsalze können dem thierischen Organismus durch Entzündungen der Schleimhäute gefährlich werden und unter sehr ungünstigen Umständen den Tod herbeiführen; diese Thatsache läßt sich aber stets durch die Section und die chemische Analyse sicher feststellen. Die Annahme, daß die in der dortigen Gegend unter dem Rindvieh auftretende „Säurekrankheit" und die Tuberculose durch den Hüttenrauch erzeugt werden, ist völlig unbegründet und

muß ihr auf das Bestimmteste widersprochen werden. Freytag nimmt an, daß Luft, welche mehr als 0,003 Volumprocent SO_2 enthalte, der Pflanzenwelt schädlich sei.

Ueber die Einwirkung speciell der schwefligen Säure auf die Vegetation wurden von Schröder (Wagner's Jahresber. 1874, S. 277) ausgedehnte Versuche angestellt, deren Hauptergebnisse folgende sind: Aus einer Luft, welche auch nur $^1/_{5000}$ ihres Volums an schwefliger Säure enthält, wird dieses Gas von den Blattorganen der Laub- und Nadelhölzer aufgenommen; diese fixiren es zum größeren Theile; zum geringeren Theile bringt es in Holz, Rinde und Blattstiele ein, sei es als solches oder nach Oxydation zu Schwefelsäure. Nadelholzblätter nehmen auf gleicher Blattfläche weniger schweflige Säure aus der Luft auf als Laubholzblätter; die Aufnahme geschieht gleichmäßig über die ganze Blattfläche, nicht durch die Spaltöffnungen, und steht daher in keiner Beziehung zu deren Anzahl. Eine Hauptursache des schädlichen Einflusses der schwefligen Säure liegt in der durch dieselbe bewirkten Depression der normalen Wasserverdunstung, deren Störungen mit der Menge der schwefligen Säure in Proportion stehen; am stärksten wird die Verdunstung bei Gegenwart von Licht, bei hoher Temperatur und bei trockener Luft durch Aufnahme von schwefliger Säure benachtheiligt. Nadelholz wird bei gleicher Menge schwefliger Säure noch nicht sichtbar in seiner Transspiration herabgesetzt, wo sich bereits eine deutliche Einwirkung am Laubholz zeigt. Die Schädigung durch schweflige Säure ist größer, wenn die Aufnahme durch die Unterseite, als wenn sie durch die Oberseite stattfindet.

Andere zum Theil denen Schröder's widersprechende Mittheilungen über diesen Gegenstand sind von Stöckhardt gemacht worden (Centralbl. f. Agriculturchemie 1872, S. 15; auszüglich Wagner's Jahresber. 1874, S. 278). Nach seinen Beobachtungen zu Zwickau schützt eine Entfernung von 630 Meter selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen, vorausgesetzt, daß dieselben durch mindestens 25 Meter hohe Schornsteine entweichen. Nadelhölzer sind weit empfindlicher als Laubhölzer; die absteigende Reihe der Empfindlichkeit ist: Tanne, Fichte, Kiefer, Lärche, Weißdorn, Weißbuche, Birke, Obstbäume, Haselnuß, Roßkastanie, Eiche, Rothbuche, Esche, Linde, Ahorn, Pappel, Erle, Eberesche. In den durch schweflige Säure corrodirten Pflanzentheilen ist nicht mehr diese selbst, wohl aber mehr Schwefelsäure nachzuweisen, als in den gleichen und gleichzeitig gesammelten Pflanzentheilen aus rauchfreien Gegenden.

Eine kurze Zusammenstellung der diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten hat Fischer in Dingl. polyt. Journ. **220**, 87 gegeben.

Schröder und Schertel (Wagner's Jahresber. 1879, S. 234) fanden in gesunden Fichtennadeln 0,162 bis 0,234 Proc. SO_3; Schaden zeigte sich erst, wenn der Gehalt über 0,250 stieg; der höchste gefundene Gehalt war 0,592 Proc. bei Freiberg, 1,33 Proc. im Oberharz.

Fricke (Chem. Ind. 1887, S. 492) giebt folgende Unterschiede im Gehalt an SO_3 zwischen gesunden und beschädigten Pflanzen:

	Gesund	Beschädigt
Bohnen	6,119	6,551
Buchweizen	5,110	5,880
Gras	7,105	8,336
Roggen	3,684	5,610
Weizen	2,179	4,412
Kohl	27,29	30,843
Hafer	2,926	6,783
Kartoffeln	13,00	17,50

In den meisten Fällen sind die Unterschiede zu gering, um sichere Schlüsse darauf bauen zu können. Hafer, Weizen und Kartoffeln widerstehen den sauren Gasen besser als junge Wiesenpflanzen.

Just und Heine (Chem. Ind. 1889, S. 252) fanden ebenfalls sehr wechselnden Schwefelsäuregehalt in angeblich durch SO_2 beschädigten Pflanzen, so daß dieser Weg, den Schaden nachzuweisen, sehr unsicher erscheint.

Morren (Chem. Trade Journ. 2, 188) zeigt, daß Blätter empfindlicher gegen SO_2 als Blüthen sind. Wenn $^1/_{80\,000}$ davon in der Atmosphäre vorhanden ist, so zeigen sich die Blätter von Obstbäumen in drei bis fünf Stunden sichtbar angegriffen und diese Wirkung scheint fortzugehen, auch nachdem die directe Einwirkung des Gases aufgehört hat. Alte Blätter sind meist empfindlicher als junge. Die Nerven werden am wenigsten angegriffen und bleiben meist grün. In Wasser gelöste schweflige Säure ist fast wirkungslos auf der oberen Blattfläche, während auf der Unterfläche jeder kleine Tropfen die Bildung eines auf beiden Flächen sichtbaren Flecks bewirkt. Eine solche Lösung geht nicht sehr schnell in Schwefelsäure über, deren Einwirkung ganz verschieden von derjenigen der schwefligen Säure ist.

König (Dingl. polyt. Journ. 229, 299) beschreibt das Aussehen von Bäumen, welche durch den beim Rösten von Blende entstehenden Rückstand geschädigt worden waren.

Hasenclever (Chem. Ind. 1879, S. 225) giebt farbige und photolithographische Abbildungen der durch saure Dämpfe und Metallsulfate auf den Blättern von Pflanzen und in Baumpflanzungen angerichteten Schäden, zugleich mit solchen, welche durch Frost, herbstliches Abwelken, Pilze, Dürre, Ueberwipfelung durch andere Bäume u. s. w. entstanden waren. Die letzteren gleichen den ersteren ungemein und werden daher oft mit Unrecht den chemischen Fabriken zugeschoben. Ebensowenig ist die Bestimmung der Sulfate und Chloride in den geschädigten Blättern u. dergl. irgend ein sicherer Fingerzeig zur Entdeckung der wirklichen Ursache, wenn man an die ungeheuren Mengen Säure denkt, welche überall da, wo Kohlen in großem Maßstabe verbraucht werden, in die Luft gehen. Zu Stolberg bei Aachen, auf einer Grundfläche von 650 ha, schickten damals 220 Kamine täglich $34^1/_2$ Tons SO_2 durch Verbrennung von Kohlen und beinahe 51 Tons SO_2 aus Zinkhütten, Glashütten ꝛc. in die Luft, während die chemischen Fabriken nur 480 kg SO_2 und 750 kg HCl hinzufügen. Daher sollte man die chemischen Fabriken nicht mit dem gesammten oder auch nur dem hauptsächlichen Schaden behaften, der in dieser Gegend entsteht.

Eine wichtige Arbeit über diesen Gegenstand ist diejenige von Hamburger (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 202). Seine auf zahlreiche Analysen von beschädigten Blättern gegründeten Schlüsse stimmen fast ganz mit denen von Hasenclever überein, nämlich darin, daß die Säuren des Hüttenrauches unzweifelhaft der Pflanzenwelt Schaden thun, daß aber eine große Unsicherheit über den bestimmten Nachweis hiervon in Specialfällen besteht und daß auf alle Fälle die in gewöhnlichem Steinkohlenrauch enthaltene SO_2 sehr bedeutend zu der im Publicum den chemischen Fabriken ganz und gar zugeschobenen Schädigung beiträgt.

Analyse der schwefligen Säure.

Qualitative Reactionen der schwefligen Säure. Der Geruchssinn ist ein sehr gutes Reagens auf die Gegenwart von SO_2, wo andere ihn reizende Säuren fehlen. Gasgemenge, welche SO_2 mit anderen Säuren zugleich enthalten, leitet man am besten durch ein Absorptionsmittel, z. B. Sodalösung, mit welcher man später die gewöhnlichen Reactionen auf SO_2 anstellt. Wenn man solche Gasgemenge durch eine Lösung von Kaliumpermanganat oder von Jod in Jodkalium streichen läßt, so werden sie entfärbt, wobei das Jod zu Jodwasserstoff reducirt wird. Die letztere Reaction läßt sich auch auf Reagenspapier ausführen. Andererseits bläut sich ein Reagenspapier, dargestellt durch Eintauchen in eine Abkochung von 2 g Weizenstärke mit 100 ccm Wasser, mit Zusatz einer Lösung von 0,2 g jodsaurem Kali in 5 ccm Wasser, durch SO_2, indem Jod frei wird. Man kann diese Reactionen auch zum Nachweis von SO_2 verwenden, wenn solche durch Schwefelsäure aus ihren Salzen frei gemacht wird. Eine der besten Reactionen auf SO_2, welche namentlich auch auf ihre Nachweisung in Schwefelsäure anwendbar ist, besteht in ihrer Reduction zu H_2S durch reines Zink oder noch besser durch Aluminium in saurer Lösung. Der H_2S wird dann durch seine Reaction auf Bleipapier oder durch die Purpurfärbung einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium nachgewiesen.

Wenn man eine neutrale oder mit etwas Natriumbicarbonat versetzte Lösung eines Sulfits gerade eben mit Essigsäure ansäuert und in eine ein wenig Nitroprussidnatrium enthaltende Lösung von Zinksulfat gießt, so entsteht eine rothe Färbung oder ein solcher Niederschlag, entweder sofort, oder bei Anwesenheit von sehr wenig SO_2 nach Zusatz von etwas Ferricyankalium. Diese Reaction wird nicht durch thioschwefelsaure (unterschwefligsaure) Salze hervorgerufen, welche sich außerdem von den Sulfiten dadurch unterscheiden, daß sie, meist allerdings erst nach einiger Zeit, beim Zusatz von starken Säuren einen Niederschlag von Schwefel geben.

Nach Reinsch kann man SO_2 erkennen, wenn man die Lösung mit einem blanken Kupferstreifen kocht, welcher dadurch geschwärzt wird, indem sich Schwefelkupfer bildet. Diese Färbung verändert sich nicht beim Erhitzen des Streifens in einem Glasrohre, während im Falle, daß die Färbung durch Arsen verursacht worden wäre, sich ein weißes Sublimat von arseniger Säure in dem Rohre bildet.

Nach Schützenberger kann man schweflige Säure in einer Lösung erkennen, wenn man ganz wenig Indiglösung zufügt und mit einem Zinkstäbchen

umrührt; in Folge der Bildung von unterschwefliger Säure, HSO_2 (Schützenberger's hydroschwefliger Säure), verschwindet die blaue Färbung, tritt aber bei Luftzutritt schnell wieder auf.

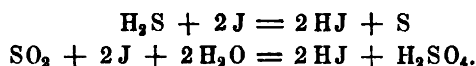
Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure im freien Zustande kann in der unten für ihre Salze beschriebenen Weise, oder durch Titrirung mit Normalalkali stattfinden. Im letzteren Falle muß man jedoch darauf achten, daß der Farbenumschlag nicht immer unter gleichen Verhältnissen eintritt, nämlich bei Phenolphtaleïn dann, wenn das normale Salz Na_2SO_3 gebildet worden ist, so daß also jedes Cubikcentimeter des Normalalkalis (= 0,031 g NaOH) dann 0,032 g SO_2 anzeigt. Natürlich darf man als Normalalkali nur Kali oder Natron, nicht Ammoniak verwenden, was für Phenolphtaleïn nicht angeht. Wenn man aber Methylorange als Indicator anwendet, so tritt der Farbenumschlag genau bei Bildung von $NaHSO_3$ ein, so daß jedes Cubikcentimeter Normalalkali 0,064 g SO_2 anzeigt. Lackmus giebt zwischen diesen beiden Grenzen stehende Resultate und ist daher hier nicht zu verwerthen. Man kann daher freie SO_2 in Gegenwart stärkerer freier Säuren in folgender Art bestimmen. Man titrirt eine Probe mit Methylorange und eine andere mit Phenolphtaleïn als Indicator; im letzteren Falle wird man mehr Alkali brauchen und der Unterschied der bei den beiden Titrationen verbrauchten Cubikcentimenter von Normalalkali, multiplicirt mit 0,064, giebt die Menge der freien SO_2 (Lunge, Dingl. polyt. Journ. **250**, 230; Thomson, Chem. News **47**, 136; Blarez, Compt. rend. **103**, 69 führt dies nochmals ohne irgend welche Neuigkeit an).

Da die sauren Sulfite mit Methylorange neutral reagiren, so kann man mit diesem Indicator die über $NaHSO_3$ hinaus vorhandene SO_2 titriren. Die im $NaHSO_3$ selbst vorhandene SO_2 kann man mit Normalnatron und Phenolphtaleïn titriren, wobei jedes Cubikcentimeter 0,064 g SO_2 anzeigt. Normale Sulfite, wie Na_2SO_3, kann man mit Methylorange und Normal-Salzsäure oder -Schwefelsäure titriren, indem die rothe Färbung eintritt, sobald sich $NaHSO_3$ gebildet hat, und jedes Cubikcentimeter der Normalsäure zeigt hier 0,064 g SO_2 an.

Andere Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure, entweder im freien Zustande oder in ihren Salzen, gründen sich auf ihre reducirenden Eigenschaften. Die hierfür dienenden Reagentien sind entweder $^1/_{10}$-Normaljodlösung oder Chamäleonlösung, welche hier nicht erst beschrieben zu werden brauchen. $^1/_{10}$-Normallösungen beider zeigen für jedes Cubikcentimeter 0,0032 g SO_2 an. Die für Bestimmung der SO_2 in Kiesofen-Röstgasen zu empfehlende Methode wird in einem späteren Capitel beschrieben werden. Man muß besonders darauf achten, bei Bestimmung der SO_2 luftfreies Wasser anzuwenden. Dies ist jedoch nicht nöthig, wenn man die Lösung der schwefligen Säure oder des Sulfits in die Jodlösung einlaufen läßt (Giles und Shearer, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 197 und 1885, p. 303).

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure geschieht oft durch Umwandlung in Schwefelsäure mittelst Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w., worauf die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

In sehr großer Verdünnung mit indifferenten Gasen kann SO_2 neben H_2S vorkommen, z. B. in den Austrittsgasen von der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und freiem Schwefel nach dem Verfahren von Claus. Man bestimmt beide Gase, indem man das Gemenge durch Jodlösung in Jodkalium, und hierauf durch eine Lösung von Thiosulfat, leitet. Die Reactionen sind:



$$H_2S + 2J = 2HJ + S$$
$$SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Demnach verändert nur SO_2, aber nicht H_2S die Acidität der Lösung über die dem Jodwasserstoff entsprechende Menge hinaus, während beide Gase auf Jod wirken, und jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung stets 0,0032 Schwefel anzeigt. Man erfährt also den Gehalt an SO_2 durch Rücktitrirung mit Normalalkali unter Abzug der dem verbrauchten Jod entsprechenden Menge, denjenigen an H_2S nach Rücktitrirung der Jodlösung aus dem Unterschiede beider Bestimmungen. Man muß jedoch hinter der Jodlösung noch eine Absorptionsflasche mit Thiosulfatlösung anbringen, weil der Gasstrom stets Jod mit fortreißt, welches auf diesem Wege zurückgehalten wird. Man vereinigt die Lösung vor der Rücktitrirung mit der Jodlösung. (Näheres im zweiten Bande im Capitel: Schwefelregeneration.)

Anwendungen der schwefligen Säure.

Die größte Menge der schwefligen Säure wird zur Fabrikation von Schwefelsäure dargestellt. Nächstdem kommt an Wichtigkeit ihre Verwendung zur Darstellung von Papierzeug aus Holz (Sulfit-Cellulose), wobei sie meist als Calciumbisulfit (das man auch als Lösung von $CaSO_3$ in schwefliger Säure ansehen kann) angewendet wird. Eine der ältesten Verwendungen der schwefligen Säure, in Form von brennendem Schwefel, ist die als desinficirendes und fäulnißverhinderndes Mittel. Für den ersteren Zweck steht sie nicht mehr in so hohem Ansehen wie früher, nachdem es sich gezeigt hat, daß viele Krankheitskeime der Wirkung der schwefligen Säure längere Zeit Widerstand leisten. Die gährungs- und fäulnißverhindernde (pilzvertilgende) Wirkung der SO_2 kommt ins Spiel bei dem Schwefeln der Weinfässer, bei der Aufhaltung der Gährung der Bierwürze, bei der Leimfabrikation (wo sie zugleich als Bleichmittel wirkt) und in vielen anderen Fällen.

In der Textilindustrie wird schweflige Säure vielfach als Bleichmittel gebraucht, namentlich für Wolle, Seide, Stroh u. s. w. Es ist nicht ganz sicher, in welcher Weise sie hier wirkt; vielleicht durch Bildung einer Verbindung mit den Farbstoffen der Fasern. Früher nahm man an, daß die schweflige Säure beim Bleichen als reducirendes Mittel wirke; doch trifft dies jedenfalls nur in manchen, nicht in allen Fällen zu. Die reducirende Wirkung der SO_2 wird bei vielen chemischen und metallurgischen Operationen benutzt.

Schwefelsäureanhydrid, SO_3
(Wasserfreie Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd)

besteht aus 40 Gewichtsprocenten Schwefel und 60 Gewichtsprocenten Sauerstoff. Es existirt nach Marignac und Schultz-Sellack in zwei verschiedenen Modificationen, einer flüssigen und einer festen. Das flüssige α-Anhydrid schmilzt bei $+16^0$ und beginnt bei $+35^0$ zu sieden (nach Schultz-Sellack siedet es bei 46^0). Volumgewicht bei $+13^0 = 1{,}9546$, bei $+20^0$ (geschmolzen) $= 1{,}97$. Es ist im geschmolzenen Zustande dünnflüssiger als Vitriolöl und, wenn ganz rein, farblos, gewöhnlich aber durch Staub braun gefärbt. Bei längerem Aufbewahren in gewöhnlicher Temperatur (unter 25^0) geht es in das feste β-Anhydrid über, dessen Schmelzpunkt sehr verschieden angegeben wird (von 50 bis 100^0); wahrscheinlich schmilzt es, anfangend bei 50^0, erst unter allmäligem Uebergange in die α-Modification; es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig. Es bildet feine, federartige, amianthähnliche, weiße Nadeln. Das β-Anhydrid ist vielleicht ein Polymeres der α-Modification. Nach R. Weber (Pogg. Ann. **159**, 313) ist jedoch das nach seiner Methode völlig rein und wasserfrei dargestellte Schwefeltrioxyd bei der Sommertemperatur eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit, welche bei langsamer Abkühlung zu langen, durchsichtigen, prismatischen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen erstarrt, ganz verschieden von den weißen, opaken Krystallen des gewöhnlichen, nicht ganz wasserfreien Anhydrids. Diese Krystalle schmelzen bei $14{,}8^0$. Unter gewissen Umständen kann das Anhydrid, wie viele andere Körper, bedeutend unter seinen eigentlichen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden, erstarrt aber dann ganz plötzlich. Nach einem Jahre zeigt es noch dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das frisch bereitete. Weber verwirft daher die Annahme zweier isomerer Modificationen, und schreibt die von Anderen beobachteten Erscheinungen dieser Art einem minimalen Rückhalt an Wasser zu.

Die Bildungswärme eines Molecüls $SO_3 = 80$ Gewichtstheilen aus S und O_3 ist 103 230 W.-E. (Thomsen); aus $SO_2 + O = 34\,400$ W.-E. im festen oder 22 600 W.-E. im dampfförmigen Zustande (Berthelot). Die Verdampfungswärme eines Molecüls SO_3 ist $= 11\,800$ W.-E.; die Auflösungswärme von 1 Mol. SO_3 in großem Ueberschuß von Wasser $= 39\,170$ W.-E. (Thomsen).

An feuchter Luft bildet das Schwefelsäureanhydrid sofort dicke, weiße Nebel; mit Wasser zischt es wie ein glühendes Eisen; viele organische Körper werden dadurch sofort verkohlt. Bei völliger Abwesenheit von Wasser röthet es Lackmus nicht.

Das Schwefelsäureanhydrid giebt mit Schwefel verschiedene Verbindungen, deren Farbe bei absteigender Menge des Schwefels braun, grün und blau ist (in der blauen Verbindung hat Weber das Sesquioxyd, S_2O_3, nachgewiesen). Auch mit schwefliger Säure scheint sich eine bestimmte Verbindung, $SO_2 + 2SO_3$, zu bilden. Mit Wasser giebt das SO_3 augenblicklich die Schwefelsäure, SO_4H_2, und deren verschiedene Hydrate. Es ist jedoch nicht ganz leicht, das bei technischen

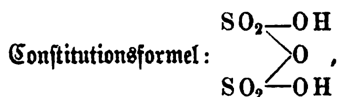
Röstprocessen oft in größeren Mengen dampfförmig auftretende Schwefelsäureanhydrid, selbst bei Anwendung von großen Wassermengen und vielfacher Berührung, vollständig als Schwefelsäure zu verdichten, und müssen dazu ganz besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden.

Das Anhydrid, SO_3, zerfällt, durch eine stark glühende Röhre geleitet, in SO_2 und O, bildet sich aber bei etwas niedrigerer Temperatur aus diesen Gasen zurück, namentlich bei Gegenwart von Platin und von verschiedenen Metalloxyden. Wir werden die technische Anwendung dieser Reaction später kennen lernen.

Für wissenschaftliche Zwecke wird das Schwefelsäureanhydrid durch schwaches Erhitzen von rauchendem Vitriolöl, oder durch Glühen von pyroschwefelsaurem Natron, $Na_2S_2O_7$, dargestellt; die Darstellung in völlig reinem Zustande beschreibt Weber a. a. O. Für technische Zwecke ist es früher nicht benutzt worden, theils wegen der Kostspieligkeit seiner Darstellung, theils wegen der befürchteten Schwierigkeit seiner Handhabung und Aufbewahrung. In der neuesten Zeit jedoch ist es gelungen, seine Darstellung so viel billiger zu machen, daß gewisse Industriezweige das Anhydrid schon mit Vortheil verwenden; die Aufbewahrung desselben hat sich ungemein einfach gestaltet, da man es in Büchsen von Eisenblech versenden kann. Seine Handhabung ist allerdings dadurch unangenehm, daß die Berührung der Haut mit flüssigem oder eben durch Wasser schmelzendem Anhydrid sehr bösartige und langsam heilende Brandwunden verursacht. Seine fabrikmäßige Darstellung wird im fünfzehnten Capitel beschrieben werden.

Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$

(Dischwefelsäure),



Constitutionsformel: $SO_2—OH$, $>O$, $SO_2—OH$,

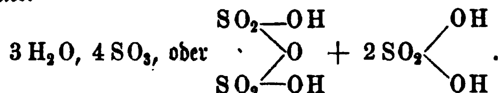
enthält die Bestandtheile von 89,89 Theilen Anhydrid und 10,11 Theilen Wasser, oder von gleichen Molecülen Hydrat und Anhydrid. Durchsichtige, krystallinische Masse vom Schmelzpunkte 35°. Zersetzt sich schon bei mäßiger Erwärmung in Anhydrid, SO_3, und Vitriolöl, SO_4H_2.

Die Pyroschwefelsäure ist in dem Nordhäuser rauchenden Vitriolöl des Handels enthalten, welche neuerdings oft fast ganz daraus besteht und dann als „festes Oleum" in den Handel geht. Auch aus dem gewöhnlichen, flüssigen, rauchenden Vitriolöl ist die Pyroschwefelsäure leicht durch Abkühlen unter 0° zu erhalten. Man kann sie endlich auch durch vorsichtige Vermischung von Anhydrid und englischer Schwefelsäure erhalten; bei geringer Menge der letzteren entsteht nach R. Weber (a. a. O.) ein intermediäres Hydrat, $H_2SO_4 . 3\,SO_3$, welches 94,69 Proc. SO_3 entspricht.

Die Pyroschwefelsäure existirt auch in Salzen, von denen die der Alkalien am bekanntesten und wichtigsten sind. Das pyroschwefelsaure Natron, $S_2O_7Na_2$, entsteht z. B. durch Schmelzen des primären Natriumsulfats, SO_4NaH, in schwacher Glühhitze (unter 400°); bei Rothgluth zerfällt es dann weiter in neutrales Natriumsulfat, SO_4Na_2, und Schwefelsäureanhydrid, SO_3; diese

Reaction wird zuweilen zur Darstellung des letzteren benutzt. In Berührung mit Wasser gehen die pyroschwefelsauren Salze allmälig wieder in primäre (saure) Sulfate über.

Es läßt sich auch eine Verbindung mit 14,44 H_2O erhalten, welche in dünnen, durchsichtigen Prismen krystallisirt, an der Luft raucht und bei 26° schmilzt. Formel:



$$3\,H_2O,\ 4\,SO_3, \text{ oder } \begin{matrix} SO_2-OH \\ \rangle O \\ SO_2-OH \end{matrix} + 2\,SO_2\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} .$$

Das Nordhäuser rauchende Vitriolöl, dessen fabrikmäßige Darstellung später (im fünfzehnten Capitel) beschrieben werden wird, ist ein hellbraunes, dickflüssiges Oel von 1,896 specif. Gew. (68° B.), welches ein Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Schwefelsäuremonohydrat in wechselnden Verhältnissen vorstellt, und demnach auch ganz verschiedene Erstarrungspunkte zeigt. Es raucht an der Luft und kocht bei 40 bis 50° mit Entwickelung von Anhydrid (oft 25 Proc. und darüber), während Monohydrat im Rückstande bleibt. Wasser führt es unter starker Erhitzung sofort in gewöhnliches Vitriolöl über. Es ist fast immer durch organische Substanzen braun gefärbt und enthält, seiner Darstellung nach, viele andere Verunreinigungen, namentlich Eisen, Natrium, Calcium, Aluminium 2c. als Sulfate, schweflige Säure, Selen, organische Materien 2c. Da in den Vorlagen bei seiner Darstellung englische Schwefelsäure vorgeschlagen wird, so muß das darin sich verdichtende rauchende Vitriolöl auch alle Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure enthalten.

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Natürliches Vorkommen der Schwefelsäure.

Wegen ihrer großen Verwandtschaft zu allen basischen Körpern kann sich die Schwefelsäure in der Natur nur ganz ausnahmsweise im freien Zustande vorfinden, während doch die Sulfate in allen Naturreichen die ausgedehnteste und theilweise äußerst massenhafte Verbreitung genießen, vor Allem als Gyps und Anhydrit, welche ganze Gebirgsformationen bilden.

Im freien Zustande ist die Schwefelsäure namentlich in einigen Quellen vulcanischen Ursprungs gefunden worden; dann auch in solchen Flüssen, welche durch jene Quellen gespeist werden. Einer der bekanntesten Fälle dieser Art ist der Rio Vinagre in Mexiko, welcher 0,111 Proc. freie Schwefelsäure (berechnet als SO_3) und 0,091 freie HCl enthält; er führt täglich 38 Tons, nach Anderen sogar 69 Tons von beiden Säuren in das Meer. Viele ähnliche Fälle sind an anderen Orten der Erde beobachtet worden (vergl. 1. Aufl. d. W. **1**, 12). Viele andere Fälle hängen mit der Oxydation von Schwefelerzen zusammen, indem die Säure aus den zuerst gebildeten Sulfaten durch Hitze ausgetrieben wird. Eine dem Bergmann nur zu bekannte Erscheinung ist ja das Auftreten von freier Säure in den Grubenwässern aus ähnlichen Ursachen, wobei die metallenen Pumpen und die Dampfkessel zerfressen werden; selbst das Leder der Ventile wird

dadurch brüchig und die Holztheile werden verkohlt. Uebrigens wird bei Vulcanen jedenfalls auch die Oxydation des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure aus den Fumarolen und Solfataren Schwefelsäure geben.

Selbst im Thierreiche hat man freie Schwefelsäure gefunden, nämlich in den Speicheldrüsen einiger Mollusken, insbesondere von Dolium galea, welche 2,47 Proc. freie Schwefelsäure und 0,4 Proc. freie Salzsäure enthalten (Bödeker und Troschel, de Luca und Panceri).

Schwefelsäure-Monohydrat, H_2SO_4.

Die eigentliche Schwefelsäure, gewöhnlich als „Monohydrat" bezeichnet, hat die rationelle Formel: $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{-OH}{-OH}$ und kann angesehen werden als enthaltend 81,63 Proc. SO_3 und 18,37 Proc. Wasser. Es ist eine farblose, wasserhelle, ölige Flüssigkeit. Ihr Volumgewicht bei 0° ist 1,853; bei 15° (verglichen mit Wasser von 4°) nach Lunge und Naef: 1,8384; nach Schertel: 1,8378; nach Marignac, F. Kohlrausch, Mendelejeff: 1,8372[1]). Sowohl der Zusatz von sehr wenig SO_3 als der von wenig Wasser erhöhen das Volumgewicht (s. u.). Das reine Monohydrat erstarrt etwa um 0° und bildet große Krystallblätter, welche bei + 10,5° schmelzen; sie bleiben erheblich unter dieser Temperatur flüssig, erstarren aber durch Bewegung oder noch besser durch Eintragung eines Kryställchens des festen Hydrats. Diese Säure fängt bei 290° an zu sieden; der Siedepunkt steigt auf 338° (Marignac), was beweist, daß sie nicht unverändert destillirt. In der That geht ein Gemisch von Hydrat, Anhydrid in Wasser über. Diese Dissociation beginnt viel früher; das reine Monohydrat raucht (d. h. giebt etwas SO_3 ab) schon ein wenig bei gewöhnlicher Sommertemperatur, sehr entschieden bei 30° oder 40°. Dem entsprechend kann es unmöglich durch Eindampfen oder Destilliren aus verdünnter Säure erhalten werden; man erhält es, indem man zu der stärksten, durch Concentration erhaltenen Säure die genau richtige Menge Anhydrid setzt, oder durch Abkühlung solcher Säure unterhalb 0° und mehrmaliges Umkrystallisiren. Das letztgenannte Verfahren ist von dem Verfasser zur technischen Darstellung des Monohydrats verwerthet worden, welches seitdem einen Handelsartikel bildet.

Der Dampf der Schwefelsäure besteht jedenfalls größtentheils oder ganz (je nach der Temperatur) nicht aus den Molecülen SO_4H_2, sondern aus isolirten Molecülen SO_3 und H_2O; die Theorie würde für SO_4H_2 (2 Volumina) eine Dampfdichte von 3,3862, für getrennte Molecüle von SO_3 und H_2O (4 Volumina) 1,6931 ergeben, während Deville und Troost bei 440° 1,74 fanden. Die Dissociation ist also im dampfförmigen Zustande so gut wie vollständig, und es stimmt vollständig mit unseren jetzigen Begriffen vom gasförmigen Zustande (seit Clausius) überein, anzunehmen, daß auch unterhalb des Siedepunktes einige Molecüle der SO_4H_2 sich schon dissociiren, woraus sich alle obigen Erscheinungen nach Dittmar (Chem. News 20, 258) erklären.

---

[1]) Vergl. Berl. Ber. 1884, S. 1748, 2536, 2711.

Bildung der Schwefelsäure. Es ist behauptet worden, daß in feuchten Schwefelblumen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich Schwefelsäure bilde; ebenso soll dies beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200°, oder durch den elektrischen Strom geschehen; mit Leichtigkeit wird Schwefel durch Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, Königswasser ꝛc. zu Schwefelsäure oxydirt. Ferner liefern die Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, die erstere schon beim Erhitzen, alle drei bei Einwirkung von Chlor oder Brom, oder schon bei längerer Einwirkung von stärkeren Säuren, welche sie im freien Zustande ausscheiden, Schwefelsäure neben schwefliger Säure und Schwefel. Auch aus unterschwefligsauren Salzen wird durch Chlor Schwefelsäure gebildet. Alle diese Zersetzungen können bei der Sodafabrikation in Betracht kommen.

Bei weitem am häufigsten jedoch bildet sich Schwefelsäure aus schwefliger Säure; die wässerige Lösung derselben geht schon an der Luft allmälig in Schwefelsäure über, sofort aber durch Chlor, Brom, Jod, unterchlorige Säure, Salpetersäure und mehrere Metallsalze, wie schwefelsaures Manganoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul ꝛc. Schwefligsaures Gas mit Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, welches Platin, platinisirten Asbest, Eisenoxyd u. dergl. enthält, giebt bei Gegenwart von Wasser Schwefelsäure, bei Abwesenheit desselben Schwefelsäureanhydrid. Wichtiger als alle diese Fälle ist die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure durch Uebertragung des atmosphärischen Sauerstoffs auf dieselbe unter Vermittelung der salpetrigen Säure, welche die Grundlage der Fabrikation der Schwefelsäure bildet, und daselbst näher besprochen werden wird.

Die Bildungswärme von 98 Gew.-Thln. H_2SO_4 ist:

	flüssig	in verdünnten Lösungen
aus SO_2, O, H_2O . . .	54 000	72 000 W.-E.
„ S, O_3, H_2O	124 000	141 000 „
„ S, O_4, H_2	193 000	210 000 „

Die Neutralisationswärme von 1 Mol. (98 Gew.-Thln.) H_2SO_4 durch 2 Mol. (80 Thle.) NaOH in Gegenwart von 400 Mol. Wasser wird von Thomsen = 31 380 W.-E. angegeben.

Das stärkste, durch Concentriren von gewöhnlicher reiner Schwefelsäure zu erhaltende Vitriolöl enthält eine gewisse Menge Wasser, welche von verschiedenen Beobachtern (Marignac, Pfaundler, Roscoe, Dittmar, Lunge und Naef) nicht übereinstimmend angegeben wird, so daß man nicht behaupten kann, dieses Vitriolöl stelle eine bestimmte chemische Verbindung von Monohydrat mit mehr Wasser vor. Die Angaben schwanken von 97,86 bis 98,99 Proc. SO_4H_2 in dieser Säure; jedenfalls ist es nahe an 98,5 Proc. Diese destillirte Schwefelsäure erstarrt etwas unter 0°, zeigt jedoch ebenfalls das Phänomen der Ueberschmelzung in hohem Grade. Ihr Siedepunkt wird von Dalton zu 326 bis 327° angegeben; nach Marignac ist er 338°, nach Pfaundler und Pölt ist er 315 bis 317° (?). Die Angabe von Marignac wird gewöhnlich für die zuverlässigste gehalten; die Säure von Pfaundler und Pölt enthielt wohl etwas mehr Wasser. Das Sieden findet bei stärkerem als dem gewöhnlichen Drucke ruhig statt, bei schwächerem Drucke jedoch unter heftigem Stoßen, welches man durch Einlegen von Platinschnitzeln oder Platindraht, oder nach

Dittmar noch besser durch Einleiten eines schwachen Luftstromes während des Siedens vermeiden kann (s. zehntes Capitel, Reinigung der Schwefelsäure).

Die „englische" oder „66grädige" (d. h. nach Baumé's Aräometer) Schwefelsäure enthält stets mehr Wasser als der höchste durch Destillation zu erreichende Concentrationsgrad. Ausnahmsweise wird sie bis 98 Proc. H_2SO_4 concentrirt; die gewöhnliche sogenannte 66grädige Säure enthält nur 96 bis herunter auf 93, zuweilen gar nur 92 Proc. Die Schwankungen entstehen zum Theil dadurch, daß bei den höchsten Concentrationsgraden ein geringer Unterschied im specifischen Gewicht schon einem erheblichen Unterschied im Procentgehalt entspricht; zum Theil dadurch, daß das specifische Gewicht der Handelssäure in Folge der stets vorhandenen fremden Beimengungen immer höher als das der reinen Säure ist; aber abgesehen hiervon ist auch die Genauigkeit der gewöhnlich angewendeten Aräometer keine sehr hohe. In England besteht wenigstens die Möglichkeit, alle Aräometer genau gleich zu machen, da dieselben dort nach dem rationellen System von Twaddell eingerichtet sind, wo jeder Grad einer Differenz von 0,005 im specifischen Gewicht entspricht. Aber auf dem europäischen Continent und in Amerika steht leider Baumé's Aräometer in allgemeinem Gebrauch, dessen Grade schon nach den verschiedenen Autoritäten sehr verschiedene Werthe haben, während die im Handel gefundenen Instrumente noch größere Abweichungen zeigen. Das sogenannte „rationelle" Baumé'sche Aräometer, welches auf einer mathematischen Grundlage ruht und daher immer in gleichförmiger Weise hergestellt werden könnte, ist das auf der Formel

$$d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}$$

beruhende, wo d irgend ein specielles Volumgewicht und n dem diesem entsprechenden Scalentheil des Aräometers entspricht. (Die mathematische Herleitung dieser Formel findet sich in der 1. Aufl. d. W. 1, 15.) Diese Scala ist jetzt in Deutschland und Frankreich sehr verbreitet, und ist die im vorliegenden Werke allein angewendete. Nur bei dieser kommt der Grad 66, welcher überall für die concentrirte Handelssäure angewendet wird, dem wirklichen specifischen Gewicht einer reinen Schwefelsäure von 96 Proc., oder einer Handelssäure von 94 bis 95 Proc., nämlich 1,840, sehr nahe. Leider werden aber auch daneben verschiedene andere Baumé-Scalen benutzt, wie die Gerlach'sche, welche viel niedrigere Werthe haben. Um die Verwirrung noch ärger zu machen, haben die amerikanischen Fabrikanten neuerdings wieder eine andere Scala, mit der Basis $n = 145 - \frac{145}{d}$ angenommen. Diese Scala findet sich im „Chemical Trade Journal" 2, 183. Um das Verhältniß dieser Scalen wenigstens klar zu stellen, seien im Folgenden die drei wichtigsten Baumé-Scalen mit den entsprechenden Volumgewichten zusammengestellt. (Die augenscheinlichen Unregelmäßigkeiten der Scala für das amerikanische Aräometer sind nicht Schuld des Verfassers, der sich an die oben angeführte Quelle hielt.) Daß bei diesem Zustande der Dinge das deutsche Reichs-Aichungsamt sich weigert, Baumé-Aräometer überhaupt zu aichen, ist durchaus gerechtfertigt.

Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer mit dem Volumgewichte.

Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer	Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer
1	1,007	1,0068	1,005	34	1,308	1,3015	1,309
2	1,014	1,0138	1,011	35	1,320	1,3131	1,317
3	1,022	1,0208	1,023	36	1,332	1,3250	1,334
4	1,029	1,0280	1,029	37	1,345	1,3370	1,342
5	1,037	1,0353	1,036	38	1,357	1,3494	1,359
6	1,045	1,0426	1,043	39	1,370	1,3619	1,368
7	1,052	1,0501	1,050	40	1,383	1,3746	1,386
8	1,060	1,0576	1,057	41	1,397	1,3876	1,395
9	1,067	1,0653	1,064	42	1,410	1,4009	1,413
10	1,075	1,0731	1,071	43	1,424	1,4143	1,422
11	1,083	1,0810	1,086	44	1,438	1,4281	1,441
12	1,091	1,0890	1,093	45	1,453	1,4421	1,451
13	1,100	1,0972	1,100	46	1,468	1,4564	1,470
14	1,108	1,1054	1,107	47	1,483	1,4710	1,480
15	1,116	1,1138	1,114	48	1,498	1,4860	1,500
16	1,125	1,1224	1,122	49	1,514	1,5012	1,510
17	1,134	1,1310	1,136	50	1,530	1,5167	1,531
18	1,142	1,1398	1,143	51	1,540	1,5325	1,541
19	1,152	1,1487	1,150	52	1,563	1,5487	1,561
20	1,162	1,1578	1,158	53	1,580	1,5652	1,573
21	1,171	1,1670	1,172	54	1,597	1,5820	1,594
22	1,180	1,1763	1,179	55	1,615	1,5993	1,616
23	1,190	1,1858	1,186	56	1,634	1,6169	1,627
24	1,200	1,1955	1,201	57	1,652	1,6349	1,650
25	1,210	1,2053	1,208	58	1,671	1,6533	1,661
26	1,220	1,2153	1,216	59	1,691	1,6721	1,683
27	1,231	1,2254	1,231	60	1,711	1,6914	1,705
28	1,241	1,2357	1,238	61	1,732	1,7111	1,727
29	1 252	1,2462	1,254	62	1,753	1,7313	1,747
30	1,263	1,2569	1,262	63	1,774	1,7520	1,767
31	1,274	1,2677	1,269	64	1,796	1,7731	1,793
32	1,285	1,2788	1,285	65	1,819	1,7948	1,814
33	1,297	1,2901	1,293	66	1,842	1,8171	1,835

Zur Ermöglichung von Vergleichen mit dem in England ausschließlich angewendeten Aräometer von Twaddell folgt noch eine Tabelle für dasselbe, die übrigens durch eine leichte Kopfrechnung erspart werden kann, da *n* Grade Twaddell immer $= 1 + 0{,}005\,n$ sind.

Grade Twaddell	Specif. Gew.	Grade Twaddell	Specif. Gew.	Grade Twaddell	Specif. Gew.	Grade Twaddell	Specif. Gew.	Grade Twaddell	Specif. Gew.
1	1,005	36	1,180	71	1,355	106	1,530	141	1,705
2	1,010	37	1,185	72	1,360	107	1,535	142	1,710
3	1,015	38	1,190	73	1,365	108	1,540	143	1,715
4	1,020	39	1,195	74	1,370	109	1,545	144	1,720
5	1,025	40	1,200	75	1,375	110	1,550	145	1,725
6	1,030	41	1,205	76	1,380	111	1,555	146	1,730
7	1,035	42	1,210	77	1,385	112	1,560	147	1,735
8	1,040	43	1,215	78	1,390	113	1,565	148	1,740
9	1,045	44	1,220	79	1,395	114	1,570	149	1,745
10	1,050	45	1,225	80	1,400	115	1,575	150	1,750
11	1,055	46	1,230	81	1,405	116	1,580	151	1,755
12	1,060	47	1,235	82	1,410	117	1,585	152	1,760
13	1,065	48	1,240	83	1,415	118	1,590	153	1,765
14	1,070	49	1,245	84	1,420	119	1,595	154	1,770
15	1,075	50	1,250	85	1,425	120	1,600	155	1,775
16	1,080	51	1,255	86	1,430	121	1,605	156	1,780
17	1,085	52	1,260	87	1,435	122	1,610	157	1,785
18	1,090	53	1,265	88	1,440	123	1,615	158	1,790
19	1,095	54	1,270	89	1,445	124	1,620	159	1,795
20	1,100	55	1,275	90	1,450	125	1,625	160	1,800
21	1,105	56	1,280	91	1,455	126	1,630	161	1,805
22	1,110	57	1,285	92	1,460	127	1,635	162	1,810
23	1,115	58	1,290	93	1,465	128	1,640	163	1,815
24	1,120	59	1,295	94	1,470	129	1,645	164	1,820
25	1,125	60	1,300	95	1,475	130	1,650	165	1,825
26	1,130	61	1,305	96	1,480	131	1,655	166	1,830
27	1,135	62	1,310	97	1,485	132	1,660	167	1,835
28	1,140	63	1,315	98	1,490	133	1,665	168	1,840
29	1,145	64	1,320	99	1,495	134	1,670	169	1,845
30	1,150	65	1,325	100	1,500	135	1,675	170	1,850
31	1,155	66	1,330	101	1,505	136	1,680		
32	1,160	67	1,335	102	1,510	137	1,685		
33	1,165	68	1,340	103	1,515	138	1,690		
34	1,170	69	1,345	104	1,520	139	1,695		
35	1,175	70	1,350	105	1,525	140	1,700		

Ebenso rationell wie die Twaddell'sche Scala ist die des von Fleischer vorgeschlagenen „Densimeters“, dessen Grade Intervallen von 0,010 entsprechen, so daß ein Grad des Densimeters immer zwei Graden Twaddell entspricht. Eine Reductionstabelle dafür ist mithin ganz unnöthig, da man ja, um diese Grade auf Volumgewicht zurückzuführen, immer nur 1 mit dem Decimalkomma vorzusetzen braucht, also z. B. 74 °D. = 1,74 specif. Gew. Obwohl dieses Instrument bisher erst in wenigen deutschen Fabriken eingeführt ist, so wäre doch seine allgemeine Einführung (wenn man nicht das Twaddell'sche Aräometer vorziehen will) äußerst wünschenswerth, und könnte auch hier einer amtlichen Aichung kein begründeter Widerstand entgegengesetzt werden. Um die Einführung des Densimeters möglichst zu befördern, wird dasselbe in diesem Werke neben dem Baumé'schen Aräometer ausgiebig verwendet werden, wobei die Bezeichnung als °B. und °D. keine Verwechselung aufkommen lassen wird.

Der Procentgehalt von Gemischen von Schwefelsäure und Wasser wird meist nur mit dem Aräometer untersucht, und viele Tabellen sind für diesen Zweck gegeben worden.

Es wäre sehr wünschenswerth, wie Hasenclever hervorhebt (Hofmann's Bericht I, 181), wenn sämmtliche Schwefelsäurefabrikanten gleiche Reductionstabellen bei ihren Berechnungen anwendeten; denn bei den Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure (und in vielen anderen Fällen) werden häufig verschiedene Tabellen zu Grunde gelegt, so daß sich dann die Betriebsresultate verschiedener Fabrikanten nicht immer direct mit einander vergleichen lassen. Dies geht mit großer Deutlichkeit aus folgender Zusammenstellung hervor:

Grade nach Baumé	Volumgewicht nach Kolb	Gehalt der Schwefelsäure an SO_4H_2 nach							
		Vauquelin	d'Arcet	Tabellen verschiedener Fabriken				Bineau	Kolb
10	1,075	11,73	—	11,5	11,40	—	10,98	11,0	10,8
20	1,162	24,01	—	23,3	23,46	—	21,97	22,4	22,2
30	1,263	36,52	—	36,9	36,60	—	35,93	34,9	34,7
40	1,383	50,41	—	51,6	51,49	—	49,94	48,4	48,3
50	1,530	66,45	66,45	66,9	66,17	63,8	63,92	62,7	62,5
60	1,711	84,22	82,34	83,3	82,80	79,4	79,90	78,0	78,1
66	1,842	100,00	100,00	100,00	100,00	94,0	97,87	100,0	100,0

Die (ganz unrichtige) Tabelle von Vauquelin und d'Arcet wird in Südfrankreich noch heute ausschließlich gebraucht.

Wir werden hier diese veralteten Tabellen nicht berücksichtigen, ebensowenig diejenigen von Ure, Dalton, Otto u. s. w., und verweisen auch für die zuverlässigeren Tabellen von Bineau und Kolb auf die erste Ausgabe dieses Werkes. Hier geben wir nur die neuesten und genauesten Resultate, diejenigen

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Specif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grädige Säure	Proc. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481

Specif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grädige Säure	Proc. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,44[illegible]	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107

Specif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grädige Säure	Proc. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,83	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772

Specif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grädige Säure	Proc. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587

Specif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grädige Säure	Proc. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	..	..	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	..	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	..	..	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	..	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	..	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	..	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	..	..	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	..	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	..	..	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	..	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	..	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	..	..	75,53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	..	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	..	..	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	167	76,27	93,43	119,72	149,49	1,400	1,713	2,196	2,743
1,836	..	..	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	..	..	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	..	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	..	..	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	..	..	78,33	95,95	122,96	153,52	1,441	1,765	2,262	2,825
1,8410	..	..	79,19	97,00	124,30	155,20	1,458	1,786	2,288	2,857
1,8415	..	..	79,76	97,70	125,20	156,32	1,469	1,799	2,305	2,879
1,8410	..	..	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	..	..	80,57	98,70	126,48	157,92	1,483	1,816	2,328	2,906
1,8400	..	..	80,98	99,20	127,12	158,72	1,490	1,825	2,339	2,920
1,8395	..	..	81,18	99,45	127,44	159,12	1,494	1,830	2,344	2,927
1,8390	..	..	81,39	99,70	127,76	159,52	1,497	1,834	2,349	2,933
1,8385	..	..	81,59	99,95	128,08	159,92	1,500	1,838	2,355	2,940

(Natürlich entspricht in dieser Tabelle jeder Grad Twaddell immer einem halben Grade des Densimeters.)

von Lunge und Isler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 129), für die Volumgewichte bis 1,71, und die von Lunge und Naef (Chem. Ind. 1883, S. 37) für die höchsten Concentrationen [1]).

[1]) Eine sehr ausführliche Untersuchung über die Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen ist seitdem von Pickering veröffentlicht worden (Journ. Chem. Soc. 57, 64). Ich habe in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 569 meine Gründe dafür entwickelt, warum man dieser Untersuchung durchaus nicht das Vertrauen ent-

Die specifischen Gewichte wurden immer bei genau 15° ermittelt und mit Wasser von 4° verglichen, unter Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum. Es muß besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß alle älteren Tabellen (einschließlich derer von Bineau, Otto und Kolb) in Bezug auf die höchst concentrirten Säuren durchaus unrichtig sind, da das Maximum des Volumgewichts nicht, wie es in diesen Tabellen ausgedrückt ist, mit der höchsten Concentration, d. h. mit reinem Monohydrat, H_2SO_4, zusammenfällt. Das Maximum ist vielmehr bei etwa 98,5 Proc., und von diesem Punkte ab fällt das Volumgewicht wieder bis 100 Proc. H_2SO_4; über diesen Punkt hinaus, d. h. wenn SO_3 zugegen ist, steigt es sofort wieder (Kohlrausch, Pogg. Ann., Ergänzungsband 8, 675; Schertel, Journ. f. pr. Chem. [2] 26, 246; Lunge und Naef, Chem. Ind. 1883, S. 37, u. a. m.).

Auch ist besonders darauf zu achten, daß alle Tabellen die Volumgewichte nur für chemisch reine Säuren anzeigen; diejenigen von Handelssäure sind stets höher, und wir werden auf diesen Punkt unten zurückkommen. Die Genauigkeit in obiger Tabelle ist gleich ± 0,05 anzusetzen, so daß die erste Decimalstelle sicher ist, die zweite aber nur zur Bestimmung der ersten dient.

Ein Aufsatz von Mendelejeff (Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 273) über die specifischen Gewichte von Mischungen von Schwefelsäure und Wasser hat nur theoretisches Interesse.

Eine Correction der Aräometerablesungen für Temperaturen über oder unter 15° bei der Ablesung ist natürlich nothwendig. Bineau hat eine kleine Tabelle dafür gegeben, welche jedoch für die verdünnteren Säuren unrichtig ist. Der Verfasser hat aus vielen in seinem Laboratorium gemachten Beobachtungen eine Tabelle berechnet, welche die Aenderungen zeigt, die man für alle Temperaturen von 0 bis 100° anbringen muß, um sie auf 15° zu reduciren. Die ganze Tabelle ist in Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation etc. abgedruckt; hier geben wir nur die Hauptzahlen. Für jeden Grad über oder unter 15° muß man zu dem beobachteten specifischen Gewicht zuzählen oder davon abziehen:

0,0006	bei Säuren bis zu				1,170
0,0007	„	„	von	1,170	bis 1,450
0,0008	„	„	„	1,450	„ 1,580
0,0009	„	„	„	1,580	„ 1,750
0,0010	„	„	„	1,750	„ 1,840

Alle Beobachter stimmen darin überein, daß die Lösungen der Schwefelsäure bestimmte Hydrate enthalten. Die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr umfangreich, und wir führen hier nur die wichtigsten Thatsachen an (vergl. Mendelejeff, a. a. O. und Pickering, a. a. O.). Während ein Sesquihydrat der Schwefelsäure sich nicht mit Bestimmtheit als chemisches Individuum constatiren läßt, so kennt man mit Sicherheit das Doppelthydrat, $SO_4H_2 + H_2O$,

---

gegenbringen kann, welches sie durch ihre (eben nur anscheinende) Genauigkeit auf den ersten Blick in Anspruch nehmen möchte.

welches aus etwas verdünnter Schwefelsäure (z. B. 60grädiger) in der Kälte auskrystallisirt. Es enthält 84,48 Monohydrat + 15,52 Wasser (oder 68,97 Anhydrid + 31,03 Wasser); schmilzt bei + 8° C., erstarrt aber wegen Ueberschmelzung gewöhnlich erst unter dieser Temperatur, z. B. in strenger Winterkälte, und verliert schon bei 205 bis 210° ein Molecül H_2O, unter Zurücklassen von gewöhnlichem Vitriolöl. Die Krystalle bilden große wasserhelle Säulen, sechsseitig mit sechs zugespitzten Flächen. Volumgewicht nach verschiedenen Beobachtern 1,78 bis 1,79. Durch Auskrystallisiren dieses Hydrates werden im Winter häufig Säureballons zersprengt; man muß daher Säure von 60° und ähnlicher Stärke nur an solchen Orten lagern lassen, wo die Temperatur nicht zu sehr sinkt (z. B. unter den Bleikammern). Stärkere und schwächere Säure kann man ohne Gefahr der Winterkälte aussetzen.

Man nimmt noch ein drittes Hydrat, $SO_4H_2 + 2H_2O$, an, weil beim Verdünnen von Vitriolöl mit Wasser auf diese Stärke, also entsprechend 73,13 Proc. Monohydrat oder 59,70 Anhydrid, die größte Contraction (von 100 auf 92,14 Volumina) eintreten soll. Auch aus Erscheinungen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure macht Bourgoin (Bull. soc. chim. [2] **12**, 433) dieselbe Folgerung. Das Volumgewicht dieses Gemisches wird von den verschiedenen Beobachtern ziemlich verschieden angegeben, nämlich 1,6321 bis 1,6746. Uebrigens ist das Contractions-Maximum je nach der Temperatur etwas verschieden. Diese Säure siedet nach Liebig zwischen 163 und 170°; zwischen 193 und 199° verliert sie ein Molecül Wasser und wird genau zu $SO_4H_2 + H_2O$ (Graham).

Pickering (Chem. News **60**, 68) hat ein Hydrat von der Formel H_2SO_4, $4H_2O$, mit 57,66 Proc. H_2SO_4, erhalten, das bei — 25° schmilzt. Bei Zusatz von wenig Wasser oder Schwefelsäure sinkt der Schmelzpunkt allmälig bis auf — 70°.

Die in den Tabellen gegebenen Zahlen beziehen sich natürlich sämmtlich auf reine Säure, und können für die gewöhnliche Säure des Handels, welche ja immer Verunreinigungen enthält, nicht als unbedingt genau angenommen werden. Kolb hat den Einfluß der gewöhnlichen Verunreinigungen der Schwefelsäure auf deren Dichtigkeit bestimmt, nämlich der schwefligen Säure, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des schwefelsauren Bleies. Das Arsen (und auch wohl das Eisen) kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie ihr specifisches Gewicht beeinflussen könnten; doch können entschieden Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen 2c. stark verunreinigt ist, obwohl Kolb dies nicht anführt. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Gloverthurms, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Thon, das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen.

Für gesättigte Lösungen von schwefliger Säure in Schwefelsäure von verschiedener Stärke giebt Kolb folgende Tabelle (Bull. Soc. industr. Mulhouse 1872, p. 224[1]):

[1] Ich bringe in der Tabelle die Correction an, daß ich die letzte Spalte mit 10 dividire. Die Nothwendigkeit dieser Correction ergiebt sich sofort beim Nachrechnen

Dichtigkeit der Schwefelsäure		Quantität der gelösten SO_2	
vor Sättigung mit SO_2	nach Sättigung mit SO_2	per Kilogramm Säure	per Liter Säure
1,841	1,837	0,009 kg	5,8 l
1,839	1,831	0,014	8,9
1,540	1,541	0,021	11,2
1,407	1,419	0,032	15,9
1,227	1,244	0,068	29,7
1,000	1,041	0,135	49,0

Aus dieser Tabelle sieht man, daß die Sättigung starker Säure mit SO_2 ihr Volumgewicht etwas erniedrigt, diejenige schwacher Säure es etwas erhöht: bei Schwefelsäure von 1,540 halten sich beide Tendenzen gerade das Gleichgewicht, und es tritt keine Aenderung des Volumgewichtes ein.

J. T. Dunn (Chem. News **43**, 121; **45**, 270) hat gezeigt, daß Kolb's Zahlen zu niedrig sind. Indem er einen Strom trockener, reiner SO_2 durch Schwefelsäure von 1,841 specif. Gew. leitete, fand er, daß sie auflöst:

Temperatur	Volum bei 760 mm Druck	Volumgewicht der Lösung bei der Versuchstemperatur
bei 11,1°	33,78 Vol. SO_2	1,823
16,1	28,86	—
17,1	28,14	—
26,9	19,27	1,822
42,0	12,82	1,821
50,9	9,47	1,818
62,3	7,21	1,816
84,2	4,54	1,809

Verdünnte Säuren lösen bei Temperaturen von 15 bis 16° die folgenden (auf 760 mm Druck) reducirten Volume:

Schwefelsäure von	1,753	specif. Gew.	löst	20,83	Vol.	SO_2
„ „	1,626	„	„ „	25,17	„	„
„ „	1,456	„	„ „	29,87	„	„
„ „	1,257	„	„ „	30,52	„	„
„ „	1,151	„	„ „	31,82	„	„
„ „	1,067	„	„ „	34,18	„	„

In solchen Mengen (bis zur Sättigung) kommt übrigens schweflige Säure nie in der Schwefelsäure des Handels vor, und überhaupt findet sie sich darin selten mehr als spurenweise vor, da sie sich mit den Sauerstoffverbindungen

und namentlich bei Vergleichung der letzten Ziffer (für reines Wasser) mit längst bekannten Thatsachen.

des Stickstoffs nicht verträgt, welche man um so häufiger in der Schwefelsäure des Handels antrifft. Salpetersäure kommt sicher stets nur in ganz geringen Mengen in käuflicher Schwefelsäure vor und verändert daher auch ihr Volumgewicht nicht merklich; namentlich kann dies bei Säure von mehr als 60° nicht eintreten, außer möglicherweise bei der „Nitrose“ aus dem Gay-Lussac-Thurm, welche aber nur ganz ausnahmsweise mehr als Spuren von Salpetersäure enthält. Auch Stickoxyd kann vernachlässigt werden; weder concentrirte noch verdünnte Schwefelsäure löst mehr als Spuren davon. Salpetrige Säure hat freilich einen sehr merklichen Einfluß auf den scheinbaren Gehalt einer Schwefelsäure nach der aräometrischen Probe, obwohl nur in der „Nitrose“ so starke Proportionen von salpetriger Säure vorkommen, daß sie das Volumgewicht der Schwefelsäure erhöhen. Um ihren Einfluß zu bestimmen, leitete Kolb in Schwefelsäure von verschiedener Concentration ein Gemisch von trockener Luft und überschüssigem, trockenem Stickoxydgas ein, wobei bekanntlich nur N_2O_3, nicht NO_2 entsteht[1]). Er erhielt dabei folgende Resultate:

Dichtigkeit der		100 Theile Säure enthalten				Menge von SO_4H_2, welche eine reine Säure von der Dichtigkeit der gesättigten Säure enthalten würde
reinen Säure	mit N_2O_3 gesättigten Säure	vor dem Einleiten	nach dem Einleiten			
			N_2O_3	N_2O_5	SO_4H_2	
1,841	1,868	99,9	4,25	Spuren	94,5	?
1,793	1,814	86,2	4,12	1,28	82,8	89,2
1,749	1,751	81,4	3,90	1,55	76,2	81,4
1,621	1,628	70,7	2,30	1,10	68,6	71,0
1,512	1,519	60,7	0,74	0,31	60,2	61,5
1,426	1,434	52,7	0,25	0,24	53,0	53,6
1,327	1,336	42,2	0,11	0,76	40,8	43,4

R. Kißling (Chem. Ind. 1886, S. 137) hat den Einfluß eines Arsengehaltes auf das specifische Gewicht der Schwefelsäure untersucht. Die specifischen Gewichte zweier Handelssäuren, A. und B., wurden bei 15° beobachtet, und auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirt, um mit Lunge und Naef's Zahlen für reine Säure (S. 111) vergleichbar zu sein.

Der Vergleich mit der Tabelle S. 111 zeigt den erheblichen Einfluß des Arsengehaltes auf das Volumgewicht der Säure sehr deutlich.

[1]) Das nach Kolb hierbei stattfindende Auftreten von Salpetersäure in den concentrirten Schwefelsäuren beim Einleiten von N_2O_3 steht in directem Widerspruche mit sehr vielen von mir gemachten Versuchen und ist möglicherweise durch die, damals noch keineswegs sicheren, analytischen Methoden zu erklären (s. später). Oder aber das Gas muß doch NO_2 enthalten haben. Jedenfalls ist die Tabelle nicht als richtig anzusehen.

A.			B.		
Specif. Gew. bei 15°	Proc. H_2SO_4	Proc. As_2O_3	Specif. Gew. bei 15°	Proc. H_2SO_4	Proc. As_2O_3
1,8377	—	0,137	1,8367	93,82	0,024
1,8387	—	0,137	1,8372	93,67	0,035
1,8393	92,87	0,192	1,8373	93,72	0,028
1,8409	93,28	0,258	1,8384	93,72	0,037
1,8412	94,25	0,219	1,8386	93,96	0,037
1,8413	93,60	0,254	1,8388	94,04	0,039
1,8414	93,93	0,231			
1,8415	93,77	0,231			

In Bezug auf das Bleisulfat fand Kolb, daß bei gewöhnlicher Temperatur

100 Thle. Schwefelsäure von 1,841 specif. Gew. 0,039 Thle.
100 „ „ „ 1,793 „ „ 0,011 „
100 „ „ „ 1,540 „ „ 0,003 „

davon auflösen. Bei größerer Verdünnung ist das Blei kaum zu bestimmen. Salpetersäure, die ja ohnehin nur in sehr geringen Mengen vorkommt, wirkt nicht sehr stark, salpetrige Säure gar nicht auf die Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure. Mithin kann der Einfluß des Bleisulfats bei gewöhnlicher Temperatur auf die Dichtigkeit der Schwefelsäure vernachlässigt werden; es würde nur die vierte Decimalstelle abändern.

Obwohl also die Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure (von „Nitrose“ hier nicht zu reden) ihr Volumgewicht sehr wenig verändern, so ist doch bei den höchsten Concentrationsgraden das letztere kein ganz zuverlässiges Bestimmungsmittel für den Gehalt der Säure an wirklichem SO_4H_2, selbst wenn man die Temperaturcorrection nach S. 112 anbringt, weil bei diesen Concentrationsgraden eine unbedeutende Differenz im Volumgewichte schon einer sehr bedeutenden Differenz im Gehalte entspricht. Am allerwenigsten kann man in solchen Fällen die gewöhnlichen Aräometer benutzen, und muß dann wenigstens das Volumgewicht nach genaueren Methoden ermitteln; aber auch diese werden jetzt nach S. 112 für die allerstärksten Säuren nicht mehr angewendet werden können. Die Fabriken bedienen sich für die höchsten Grade besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade z. B. von 60 bis 66 Baumé weit auseinandergezogen und in Zehntel eingetheilt sind. Eine solche Genauigkeit ist freilich nur ganz scheinbar, wenn nicht einmal das Aräometer ein rationelles ist (s. o. S. 103) und wenn nicht außerdem die Normaltemperatur, für welche es bestimmt ist, genau eingehalten wird. Die stärksten Säuren (96 bis 99 Proc.) sollten immer nach wirklicher alkalimetrischer Bestimmung gewerthet werden, weil hier das Volumgewicht gar zu kleine Differenzen bietet.

Folgende Tabelle von Anthon dürfte auch von praktischem Nutzen sein; die Spalte *a* zeigt, wie viel Theile stärkster englischer Schwefelsäure man mit

100 Thln. Wasser bei 15 oder 20° mischen muß, um eine Säure vom specifischen Gewicht *b* zu erhalten.

a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	580	1,778
100	1,398	340	1,710	590	1,780
110	1,420	350	1,714	600	1,782
120	1,438	360	1,719		

Beim Vermischen der englischen Schwefelsäure mit Wasser entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung, indem eine chemische Bindung von mehr Wasser zu bestimmten Hydraten stattfindet, deren Eigenschaften oben beschrieben worden sind. Außerdem tritt, wie auch schon erwähnt, beim Mischen von concentrirter Schwefelsäure und Wasser eine nicht unbedeutende Contraction ein, welche ebenfalls mit Wärmeentwickelung verbunden sein muß. Bei Vermischung von Vitriolöl mit Schnee dagegen wird starke Kälte erzeugt, und zwar durch die Wärmebindung bei der Verflüssigung des Schnees, welche die Wärmeentwickelung in Folge der chemischen Verbindung bedeutend übersteigt. Dies tritt jedoch nur ein, wenn das Verhältniß zwischen Säure und Eis bestimmte Grenzen nicht überschreitet; es muß auf 1 Thl. Vitriolöl mehr als $1^1/_4$ Thle. Schnee vorhanden sein; bei weniger Schnee entsteht eine Temperaturerhöhung.

Selbst bei größerer Verdünnung mit Wasser wird noch viel Wärme frei. Viele Beobachter haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt; wir geben hier nur die Ergebnisse von Thomsen (Berl. Ber. 3, 496), wonach 98 g H_2SO_4 bei Vermischung mit x Gramm-Molecülen Wasser die folgenden Wärmemengen geben:

$x = H_2O$			$x = H_2O$		
1 . . .	6 272	W.-E.	49 . . .	16 676	W.-E.
2 . . .	9 364	„	99 . . .	16 850	„
3 . . .	11 108	„	199 . . .	17 056	„
5 . . .	13 082	„	499 . . .	17 304	„
9 . . .	14 940	„	799 . . .	17 632	„
19 . . .	16 248	„	1599 . . .	17 848	„

Pickering (Journ. Chem. Soc. 57, 94) erhielt etwas höhere Zahlen.

Wegen dieser bedeutenden Wärmeentwickelung muß die Vermischung von concentrirter Schwefelsäure und Wasser immer mit Vorsicht geschehen; man soll nie das Wasser in die Säure gießen, sondern die Säure in dünnem Strahle unter Umrühren ins Wasser laufen lassen. Bei plötzlicher Vermischung wird so viel Wärme auf einmal frei, daß die Säure ins Kochen gerathen kann und umhergespritzt wird, und Glasgefäße springen dabei sehr leicht.

Die Verwandtschaft der Schwefelsäure für Wasser zeigt sich auch in ihrer großen Hygroskopicität. Die concentrirte Schwefelsäure ist eines der besten Mittel, um Gase zu trocknen, und wird dazu nicht nur in unzähligen Fällen für wissenschaftliche Zwecke, sondern bisweilen auch für technische Zwecke angewendet. So z. B. bei der Chlorbereitung nach Deacon, wobei das Gemenge von Gasen, nachdem ihm durch Wasser die Salzsäure entzogen worden ist, durch einen Koksthurm passirt, in welchem Schwefelsäure herabläuft, um ihm seine Feuchtigkeit zu entziehen. Ebenso wird das Chlorgas getrocknet bei der Methode, verzinnte Eisenabfälle durch Behandlung mit Chlorgas zu entzinnen, welches letztere im trockenen Zustande bei niederer Temperatur auf Eisen nicht einwirkt, aber mit dem Zinn wasserfreies Tetrachlorid liefert.

Auch auf flüssige und feste Körper wirkt die concentrirte Schwefelsäure wasserentziehend, oder sogar wasserabspaltend, wenn in der Substanz noch kein fertig gebildetes Wasser, aber dessen Elemente vorkommen. Auch hierauf gründet sich eine Menge von wissenschaftlichen und technischen Anwendungen der Schwefelsäure, welche bei dieser Gelegenheit häufig die sogenannten Sulfosäuren, in der Regel sehr reactionsfähige Körper, bildet. Als Beispiele solcher Wirkungen diene die Bildung des Aethers unter der spaltenden Einwirkung der Schwefelsäure, mit der Zwischenbildung von Aethylschwefelsäure, diejenige des Aethylens bei weiterer Wasserabspaltung; die Darstellung des Nitrobenzols, der Pikrinsäure, des Nitronaphtalins 2c., die Fabrikation des Resorcins und Alizarins durch die alkalische Schmelzung von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons und viele andere Fälle.

Auch die Verkohlung von vielen organischen Substanzen (Holz, Zucker u. dgl.) bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ist aus derselben Quelle abzuleiten, und es folgt von selbst, daß diese Säure aus demselben Grunde auf den thierischen Körper höchst giftige Eigenschaften ausüben muß, jedoch nur in concentrirter Form. Das gewöhnlich angewandte Gegenmittel, gebrannte Magnesia, kann freilich wenig mehr helfen, wenn die Schleimhäute des Schlundes und Magens einmal zerstört sind.

Die Verwandtschaft der concentrirten Schwefelsäure zu Wasser macht sich auch darin geltend, daß sie in offenen Gefäßen, durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre, leicht zum Ueberlaufen kommt, was man bei wissenschaftlichen Apparaten beachten muß, wenn man solche durch Aufstellen von concentrirter Schwefelsäure vor dem Rosten bewahren will.

Die Schmelzpunkte der Schwefelsäure von verschiedenen Graden der Wasserhaltigkeit werden von Payen (Précis de chimie industr. 1877, 1, 281) folgendermaßen zusammengestellt, wobei jedoch darauf aufmerksam zu machen ist, daß nicht alle seine Zahlen mit den neueren Angaben stimmen.

Anhydrid, α Modification, schmilzt bei	+ 18°
„ β „ „ „	+ 100°
Subhydrat (Pyroschwefelsäure) „ „	+ 35°
Monohydrat, SO_4H_2 „ „	+ 10,5°
Dasselbe mit einem geringen Zusatz von Anhydrid schmilzt bei	— 20°
Dasselbe mit einem geringen Zusatz von Wasser (gewöhnliches Vitriolöl) schmilzt bei . . . . — 20 bis	— 30°
Dihydrat schmilzt bei	+ 8,5°
Schwefelsäure, die auf 1 Mol. Säure 3 oder mehr Molecüle Wasser enthält, bleibt noch flüssig bei	— 20°
Im leeren Raume bei	— 40°

Der Verfasser hat eine neue Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration mit folgenden Ergebnissen angestellt (Berl. Ber. 1881, S. 2649):

Specif. Gew. der Säure bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt
1,671	flüssig bei — 20°	flüssig
1,691	do.	do.
1,712	do.	do.
1,727	— 7,5°	— 7,5°
1,732	— 8,5°	— 8,5°
1,749	— 0,2°	+ 4,5°
1,767	+ 1,6°	+ 6,5°
1,790	+ 4,5°	+ 8,0°
1,807	— 9,0°	— 6,8°
1,822	flüssig bei — 20°	flüssig
1,840	do.	do.

Pickering (Journ. Chem. Soc. 1890, 57, 331) hat eine große Abhandlung über die Gefrierpunkte der Schwefelsäure und ihrer Lösungen veröffentlicht, aus der wir hier nur einige wenige Zahlen mittheilen, aber mit Verwahrung gegen die scheinbare außerordentliche Genauigkeit, mit der die Procentigkeit der Schwefelsäure bis zur vierten Decimale angegeben ist, während man nach den schärfsten analytischen Methoden und mit größter Uebung nur die erste Decimale sicher, die zweite aber auf höchstens ± 5 bekommt! Auch die drei Decimalen der Temperatur mögen wohl kaum ganz sicher sein.

Proc. H_2SO_4	Mol. H_2O auf 100 H_2SO_4	Gefrierpunkt	Proc. H_2SO_4	Mol. H_2O auf 100 H_2SO_4	Gefrierpunkt
100	0	10,352	94,922	29,10	— 24,75
99,6007	2,18	8,053	94,084	34,56	— 33,0
99,0440	5,26	4,649	90,556	37,52	— 38,0
98,5846	8,10	1,591	90,556	56,74	— 10,202
98,0316	10,91	— 1,676	88,0355	74,01	+ 2,768
97,4318	14,36	— 5,349	84,9717	96,33	+ 8,468
97,0257	16,70	— 8,087	84,6055	99,11	+ 8,513
96,1171	21,80	— 13,686	80,6767	130,45	+ 2,217
95,5205	25,54	— 18,275	75,8940	173,00	— 15,199

Beim Kochen einer verdünnten Schwefelsäure entweicht anfangs reines Wasser; nach Graham mischt sich dem Wasserdampf erst dann Säuredampf bei, wenn sie nur noch 2 Mol. Wasser auf 1 Anhydrid enthält, also bei einem Gehalte an Monohydrat von 84,48 oder einem Volumgewicht von 1,78. Nach mehreren Erörterungen über den Verlust von Schwefelsäure beim Concentriren zwischen Lunge, Bode, Walter u. A. darf man annehmen, daß auch in der Großpraxis ein merkliches Verdampfen von Schwefelsäure wenigstens bis zu einer Grädigkeit von 60 oder selbst 62° nicht stattfindet; doch wird bei lebhaftem Kochen fast immer, namentlich aber bei Oberfeuer und sicher auch im Gloverthurm, etwas Säure in Form von feinen Tröpfchen mechanisch mit fortgerissen. Wenn ruhige Verdunstung bei mäßiger Hitze stattfindet, tritt wohl gar kein Verlust an Schwefelsäure ein.

Der Siedepunkt des Schwefelsäure-Monohydrats wird von Marignac = 338°, von Pfaundler = 317° angegeben. (Man kann eigentlich nur von dem Siedepunkte des constant überdestillirenden Gemenges mit circa 98½ Proc. H_2SO_4 reden; vergl. S. 102.) Die Siedepunkte von wasserhaltigen Schwefelsäuren wurden von Dalton im Anfange dieses Jahrhunderts untersucht. Seine augenscheinlich unrichtige Tabelle ist durch neue Beobachtungen des Verfassers ersetzt worden (Berl. Ber. **11**, 370), auf welche folgende Tabellen gegründet worden sind:

Tabelle I.

Beobachtetes Volumgewicht	Temperatur Grade C.	Volumgewicht reducirt auf 15° C.	Entsprechender Gehalt an SO_4H_2	Beobachteter Siedepunkt Grade C.	Barometerstand reducirt auf 0°
1,8380	17	1,8400	95,3 Proc.	297	718,8
1,8325	16,5	1,8334	92,8	280	723,9
1,8240	15,5	1,8245	90,4	264	720,6
1,8130	16	1,8140	88,7	257	726,0
1,7985	15,5	1,7990	86,6	241,5	720,1
1,7800	15	1,7800	84,3	228	720,5
1,7545	16	1,7554	81,8	218	726,0

Beobachtetes Volumgewicht	Temperatur Grade C.	Volumgewicht reducirt auf 15° C.	Entsprechender Gehalt an SO_4H_2	Beobachteter Siedepunkt Grade C.	Barometerstand reducirt auf 0°
1,7400	15	1,7400	80,6 Proc.	209	720,6
1,7185	17	1,7203	78,9	203,5	725,9
1,7010	18	1,7037	77,5	197	725,2
1,6750	19	1,6786	75,3	185,5	725,2
1,6590	16	1,6599	73,9	180	725,2
1,6310	17	1,6328	71,5	173	725,2
1,6055	17	1,6072	69,5	169	730,1
1,5825	15	1,5825	67,2	160	728,8
1,5600	17	1,5617	65,4	158,5	730,1
1,5420	17	1,5437	64,3	151,5	730,1
1,4935	18	1,4960	59,4	143	730,1
1,4620	17	1,4635	56,4	133	730,1
1,4000	17	1,4015	50,3	124	730,1
1,3540	17	1,3554	45,3	118,5	730,1
1,3180	17	1,3194	41,5	115	730,1
1,2620	17	1,2633	34,7	110	732,9
1,2030	17	1,2042	27,6	107	732,9
1,1120	17	1,1128	15,8	103,5	732,9
1,0575	17	1,0580	8,5	101,5	735,0

Tabelle II.

(Berechnet durch graphische Interpolation.)

Proc. SO_4H_2	Siedepunkt	Proc. SO_4H_2	Siedepunkt	Proc. SO_4H_2	Siedepunkt	Proc. SO_4H_2	Siedepunkt
5	101°	45	118,5°	70	170°	86	238,5°
10	102	50	124	72	174,5	88	251,5
15	103,5	53	128,5	74	180,5	90	262,5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106,5	60	141,5	78	199	92	274,5
30	108	62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	218,5	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295

Die Spannung des Wasserdampfes in Schwefelsäuren verschiedener Concentration ist 1845 von Regnault für Temperaturen von 5 bis 35° bestimmt worden (Ann. de chim. [3] 15, 179). Wir geben hier seine Tabelle für jeden zweiten Grad wieder, und fügen zu den von ihm bezeichneten Hydraten noch den Procentgehalt und das specifische Gewicht. Ferner geben wir auch Sorel's Tabelle, welche für höhere Temperaturen berechnet und dadurch für die

Sorel's Tabelle der Wasserdampfspannungen von verdünnten Schwefelsäuren.

Specif. Gew. der Säuren	Procent H_2SO_4	Temperaturen																	
		10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
		Millimeter																	
1,342	44	4,4	6,1	8,5	11,5	15,5	20,9	28,1	37,4	48,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,361	46	4,0	5,5	7,7	10,5	14,5	19,7	26,3	33,6	44,4	59,6	76,5	96,4	—	—	—	—	—	—
1,380	48	3,7	5,0	7,1	9,6	13,4	18,1	23,9	31,5	40,1	53,5	69,0	86,8	107,2	132,1	—	—	—	—
1,399	50	3,3	4,5	6,5	8,8	12,0	16,4	21,4	27,4	35,9	47,4	61,3	77,0	95,6	118,1	152,0	192,6	236,7	—
1,418	52	3,0	4,0	5,8	7,9	10,9	14,5	18,9	24,1	31,5	41,5	54,0	67,9	84,5	104,5	131,2	166,5	207,9	251,5
1,439	54	2,6	3,6	5,0	7,0	9,5	12,5	16,5	21,3	27,8	36,2	47,2	59,9	74,8	92,6	116,1	146,8	183,5	222,0
1,459	56	2,2	3,1	4,3	6,0	8,1	11,0	14,2	18,5	24,1	31,0	41,6	51,6	65,0	80,6	100,9	128,2	160,0	195,0
1,480	58	1,9	2,6	3,5	5,1	7,2	9,1	12,0	15,8	20,4	26,1	34,5	44,0	55,4	68,4	86,2	110,6	138,5	169,5
1,502	60	1,6	2,1	3,0	4,3	6,1	7,5	10,0	13,0	16,9	21,6	28,7	36,7	46,1	56,7	72,3	94,0	118,7	146,0
1,525	62	1,4	1,8	2,6	3,6	5,0	6,5	8,1	10,5	13,9	17,7	23,9	30,0	37,7	46,2	59,7	78,2	100,7	125,0
1,547	64	1,2	1,6	2,2	3,0	4,0	5,5	6,5	8,2	10,9	14,0	18,7	23,9	30,3	37,4	48,0	63,8	83,7	105,0
1,569	66	1,1	1,4	1,8	2,5	3,5	4,5	5,4	6,5	8,9	11,5	15,2	19,1	24,2	30,3	39,0	52,5	70,0	88,0
1,592	68	0,9	1,2	1,5	2,1	3,0	3,8	4,5	5,4	7,2	9,5	12,3	15,4	19,4	24,4	31,4	42,5	56,0	72,0
1,615	70	0,8	1,0	1,3	1,8	2,5	3,3	3,8	4,4	5,9	7,5	9,5	12,1	15,5	19,8	25,5	33,9	44,4	57,0
1,638	72	0,7	0,8	1,0	1,4	2,0	2,8	3,2	3,6	4,8	6,0	7,5	9,5	12,0	15,4	20,0	26,2	33,7	43,4
1,662	74	0,5	0,6	0,6	1,2	1,7	2,1	2,6	3,1	3,9	4,9	6,0	7,5	9,5	12,1	15,4	19,5	24,5	31,5
1,687	76	0,4	0,4	0,5	1,0	1,4	1,8	2,1	2,5	3,0	4,0	4,8	5,9	7,5	9,5	11,8	15,0	18,5	22,0
1,710	78	0,3	0,3	0,4	0,8	1,1	1,4	1,7	2,1	2,4	3,0	3,5	4,0	5,7	7,0	8,5	10,5	13,0	15,8
1,733	80	0,2	0,2	0,3	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	2,4	2,9	3,3	4,1	5,0	6,2	7,5	9,3	11,0
1,755	82	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,9	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7	3,2	3,9	4,7	5,6	6,8

Zwecke der Schwefelsäurefabrikation brauchbarer ist. Die Spannungen sind ausgedrückt in Millimetern Quecksilberdruck.

Regnault's Tabelle der Wasserdampfspannungen verdünnter Schwefelsäuren.

Grad Celsius	$H_2SO_4 + H_2O$ 84,5 Proc. 1,780	$H_2SO_4 + 2H_2O$ 73,1 Proc. 1,654	$H_2SO_4 + 3H_2O$ 64,5 Proc. 1,554	$H_2SO_4 + 4H_2O$ 57,6 Proc. 1,477	$H_2SO_4 + 5H_2O$ 52,1 Proc. 1,420	$H_2SO_4 + 7H_2O$ 43,7 Proc. 1,340	$H_2SO_4 + 9H_2O$ 37,7 Proc. 1,287	$H_2SO_4 + 11H_2O$ 33,1 Proc. 1,247	$H_2SO_4 + 17H_2O$ 24,3 Proc. 1,176
5	0,105	0,388	0,861	1,294	2,137	3,168	4,120	4,428	5,478
7	0,108	0,430	0,985	1,510	2,464	3,643	4,728	5,164	6,300
9	0,112	0,476	1,125	1,753	2,829	4,176	5,408	5,980	7,216
11	0,118	0,527	1,280	2,025	3,240	4,773	6,166	6,883	8,237
13	0,124	0,586	1,454	2,331	3,699	5,443	7,013	7,885	9,374
15	0,131	0,651	1,648	2,674	4,215	6,194	7,958	8,995	10,641
17	0,139	0,725	1,865	3,059	4,793	7,036	9,014	10,222	12,054
19	0,149	0,808	2,108	3,492	5,440	7,980	10,191	11,583	13,628
21	0,159	0,901	2,380	3,977	6,166	9,039	11,506	13,090	15,383
23	0,171	1,006	2,684	4,523	6,979	10,226	12,974	14,760	17,338
25	0,184	1,125	3,024	5,135	7,892	11,557	14,613	16,610	19,516
27	0,199	1,258	3,405	5,822	8,914	13,050	16,443	18,659	21,944
29	0,216	1,408	3,830	6,594	10,060	14,723	18,485	20,929	24,650
31	0,235	1,557	4,305	7,459	11,345	16,600	20,765	23,443	27,666
33	0,256	1,767	4,838	8,432	12,785	18,704	23,311	26,228	31,025
35	0,280	1,981	5,432	9,524	14,400	21,063	26,152	29,314	34,770

Die specifische Wärme des Schwefelsäure-Monohydrats bei 16 bis 20° ist 0,3315 (Wasser = 1°). Marignac giebt die specifischen Wärmen verdünnterer Säuren wie folgt:

H_2SO_4 + 5 aq.	= 0,5764	H_2SO_4 + 50 aq.	= 0,9155
„ + 10 „	= 0,7212	„ + 100 „	= 0,9545
„ + 15 „	= 0,7919	„ + 200 „	= 0,9747
„ + 25 „	= 0,8537	„ + 400 „	= 0,9878

Bode hat eine für den praktischen Gebrauch bequemere Tabelle berechnet (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 244):

° B.	Specif. Gew.	Specif. Wärme	° B.	Specif. Gew.	Specif. Wärme
66	1,842	0,3315	50	1,530	0,49
63	1,774	0,38	45	1,453	0,55
60	1,711	0,41	40	1,383	0,60
55	1,615	0,45	35	1,320	0,67

° B.	Specif. Gew.	Specif. Wärme	° B.	Specif. Gew.	Specif. Wärme
30	1,263	0,73	15	1,116	0,87
25	1,210	0,78	10	1,075	0,90
20	1,162	0,82	5	1,037	0,95

Zersetzungen der Schwefelsäure. Solche sind zum Theil schon angeführt worden, z. B. diejenige in Anhydrid und Wasser durch Verdampfen; der gemischte Dampf läßt sich in Folge der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit beider Dämpfe durch Diffusion großentheils in seine Bestandtheile zerlegen, so daß man bei 520° in einer Stunde einen Rückstand von 60 Proc. Monohydrat und 40 Proc. Anhydrid erhalten kann, bei 445° 75 Proc. Hydrat und 25 Proc. Anhydrid. (Wanklyn und Robinson, Proc. Royal. Soc. 12, 507; Liebig, Jahresb. 1863, S. 38; Gmelin-Kraut 1, 2, 303); vielleicht läßt sich darauf ein Verfahren zur Gewinnung von rauchender Säure begründen. Auch bereits weit unterhalb des Siedepunktes findet in der flüssigen Säure Dissociation statt; es ist oben darauf hingewiesen worden, daß schon bei 30 bis 40° das Monohydrat Dämpfe von Anhydrid ausgiebt (Marignac), was durch die genauen Untersuchungen von Dittmar (Chem. Soc. Journ. [2] 7, 446) und Pfaundler und Pölt (Zeitschr. Chem. 13, 66) bestätigt wird.

Eine weitergehende Zersetzung findet statt: in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser, beim Durchleiten des Dampfes von Schwefelsäure durch stark glühende, am besten mit Porcellanstücken gefüllte Porcellan- oder Platinröhren (diese Zersetzungsmethode ist von Deville und Debray als „billige" Darstellungsmethode für Sauerstoff empfohlen worden, hat sich aber wegen ungenügenden Abzuges für die schweflige Säure oder deren Salze nicht als solche bewährt, dagegen schien es, als ob sie eine große Rolle für die Anhydriddarstellung nach Cl. Winkler spielen würde; doch ist sie auch dafür zu theuer). Schwefelsäure wird ferner zersetzt beim Erwärmen mit Kohle auf 100 bis 150° in kohlensaures und schwefligsaures Gas; durch Phosphor beim Kochen mit Abscheidung von Schwefel; beim Kochen mit Schwefel unter Bildung von schwefliger Säure; durch den elektrischen Strom in Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff rc. (in verdünnter Schwefelsäure tritt jedoch durch den elektrischen Strom nur Wasserzersetzung ein).

Die Schwefelsäure gilt bei Temperaturen unter ihrem Siedepunkte für die stärkste aller Säuren, und treibt sämmtliche übrige Säuren aus ihren Salzen aus, wenn Löslichkeitsverhältnisse rc. dies erlauben; doch ist es von Interesse, daß umgekehrt auch das Natriumsulfat durch Salzsäure zersetzt werden kann. Auch die „Avidititätsverhältnisse" zeigen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure und Salpetersäure stärkere Säuren als Schwefelsäure sind. Boussingault zeigte zuerst (Annal. chim. phys. [5] 2, 120), daß trockenes Salzsäuregas in der Rothgluth die Sulfate des Kaliums, Natriums, Bariums, Strontiums und Calciums zersetzt (hierüber mehr weiter unten). Feuerbeständigere Säuren treiben bei höheren Temperaturen die Schwefelsäure aus, z. B. Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure zwei Hauptreihen von Salzen, nämlich saure, nach der Formel $SO_2<^{OH}_{OM}$, und neutrale, nach der Formel $SO_2<^{OM}_{OM}$. Sehr häufig kommt sie auch in basischen, selten in übersauren Salzen vor.

Auf der großen Verbindungsfähigkeit der Schwefelsäure mit allen Basen beruhen ihre technischen Anwendungen zum großen Theile. Von ihren Salzen, welche zum Theil Vitriole genannt werden, sind die sauren und neutralen in Wasser löslich, ausgenommen die neutralen Salze mit Barium, Strontium, Blei, Silber und Quecksilber (-oxydul), welche sehr schwer oder fast gar nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind. Schwefelsaures Calcium ist in Wasser schwer löslich. Die Sulfate sind meist unlöslich in Weingeist. Die basischen Sulfate sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren. Die Sulfate neigen sehr zur Bildung von Doppelsalzen, von denen diejenigen Alaune genannt werden, welche einwerthige und drei- (resp. vier-) werthige Metalle combinirt enthalten.

Die neutralen Sulfate der Alkalien, von Calcium, Magnesium, Silber, Mangan und Ferrosum (Eisenoxydul), letzteres, wenn ganz frei von Säure und Sesquioxyd, röthen das blaue Lackmuspapier nicht, während alle anderen löslichen Sulfate dies thun. Beim Erhitzen zur Rothgluth bleiben nur die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleies unverändert; bei noch höherer Hitze (der des schmelzenden Eisens) zerfallen auch diese, außer den Alkalisulfaten, welche sich unverändert verflüchtigen. Auch Zink- und Manganvitriol sind schon schwer zersetzbar; dies erklärt die Schwierigkeit, Blende vollständig in Zinkoxyd umzuwandeln.

Beim Rösten geben die zersetzbaren Sulfate Metalloxyd, schweflige Säure und Sauerstoff. Viel leichter werden die Sulfate durch gewisse Zuschläge (Kohle, Eisen 2c.) beim Erhitzen zerlegt.

Auf die Metalle wirkt die Schwefelsäure in sehr verschiedener Weise. Die wasserzersetzenden Metalle geben mit ihr in der Kälte nur Wasserstoffgas; in der Wärme jedoch geben selbst Zink und Eisen schon schweflige Säure, und Zink kann dabei, wenn in bestimmter Weise verfahren wird, sogar Schwefelwasserstoff geben (Fordos und Gélis, bei Gmelin-Kraut l. c. und Kolbe, Dingl. polyt. Journ. **162**, 77). Die meisten Schwermetalle wirken in der Kälte und bei verdünntem Zustande der Säure nicht auf Schwefelsäure ein, und entwickeln erst beim Erhitzen mit concentrirter Säure schweflige Säure; z. B. Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, mit gleichzeitiger Bildung von Sulfaten; Gold, Platin, Iridium, Rhodium wirken bei keiner Temperatur auf reine Schwefelsäure ein.

Auf reines Platina hat reine Schwefelsäure höchst geringe Wirkung, selbst bei Siedhitze; die in käuflicher Säure nie fehlenden Verunreinigungen verursachen jedoch einen gewissen Angriff, wie wir sehen werden, wenn die Concentration der Schwefelsäure in Platingefäßen behandelt werden wird; ebenso wird auch unreines Platin unter Umständen stärker angegriffen als reines, während Gold einen kaum merklichen Angriff erleidet.

Das Verhalten des **Gußeisens** zu Schwefelsäure ist von großer technischer Wichtigkeit. Man hat längst gewußt, daß concentrirte Schwefelsäure weder in der Kälte noch in der Hitze irgend erheblich auf Gußeisen wirkt, vorausgesetzt, daß keine Luft zutreten kann, deren Feuchtigkeit die Säure verdünnen und eine stärkere Einwirkung hervorrufen würde. Trotzdem hielt man es anfänglich für einen ungemein kühnen Schritt, als einige Sodafabrikanten in Lancashire begannen, das Kochsalz mit Schwefelsäure in eisernen Schalen zu zersetzen, wie wir bei der Fabrikation des Sulfats sehen werden. Seitdem sind die Fabrikanten weitaus kühner geworden, und schon seit vielen Jahren wendet man gußeiserne Gefäße zur Scheidung von Gold und Silber durch siedende Schwefelsäure, zur Fabrikation von Nitrobenzol und analogen Producten vermittelst Mischungen von starker Schwefelsäure und Salpetersäure und in unzähligen anderen Fälle an, wo man mit starken Säuren in der Kälte oder in der Hitze arbeiten muß, sogar für die letzte Concentration der Schwefelsäure selbst. Auch mäßig verdünnte Säure wirkt in der Kälte oder ganz mäßiger Wärme bei Luftabschluß auf Gußeisen nicht ein; man kann daher dieses Material für Druckkessel zum Heben der Kammersäure und für ähnliche Zwecke verwenden.

Es wird meist angenommen, daß gewisse Sorten von Gußeisen dem Angriff der Säuren besser als andere Widerstand leisten. Dieser Punkt ist zugleich mit einigen anderen hier einschlägigen in des Verfassers Laboratorium untersucht worden (Chem. Ind. 1886, S. 47) und folge hier ein Auszug aus den damals erhaltenen Ergebnissen. Muster verschiedener Mischungen, wie sie für gewöhnliche Gußzwecke verwendet werden, wurden von Eisengießereien bezogen und in die Form von kleinen Cylindern von genau derselben Größe gebracht, um immer dieselbe Oberfläche dem Angriff der Säure auszusetzen. Die Luft war in allen Fällen ausgeschlossen; die Dauer jedes Versuches betrug eine Stunde. Die angewendeten Mischungen waren:

- Nr. 1. Mischung von weißem und grauem Holzkohlen-Roheisen im Cupolofen geschmolzen.
- „ 2. Dieselbe, aber sehr kalt gegossen.
- „ 3. Gewöhnlicher Maschinenguß, enthaltend einen Zusatz von einem Drittel Brucheisen.
- „ 4. Hartguß (Specialmischung der Firma).
- „ 5. 150 Clarence Nr. 3, 200 Hayenge Nr. 3, 150 Einguß.
- „ 6. 200 Clarence Nr. 3, 75 Hayenge Nr. 3, 225 Einguß.
- „ 7. 200 Harrington Nr. 4, 200 Coltneß Nr. 1, 100 Einguß.
- „ 8. Coltneß Nr. 1 rein.

(Clarence ist nordenglisches Eisen, aus dem District von Middlesborough, Coltneß schottisches, Harrington cumberländisches Hämatiteisen, Hayenge lothringisches.)

Die folgende Tabelle zeigt den Verlust, welchen die Cylinder bei einstündiger Einwirkung erlitten, in Gewichtsprocenten. Da die Oberflächen stets die gleichen waren, so ist der Gewichtsverlust auch dem Oberflächenangriff direct proportional.

Verlust von Gußeisen in Gewichtsprocenten bei einstündiger Einwirkung von Schwefelsäure und bei verschiedenen Temperaturen.

Nummer der Eisenmischung	a. Reine Säure 66° B.			b. Reine Säure 60° B.			c. Reine Säure 50° B.		
	20° C.	100° C.	295° C.	20° C.	100° C.	200° C.	20° C.	100° C.	147° C.
1	0,016	0,096	0,075	0,018	0,156	1,539	0,015	0,265	1,107
2	0,028	0,099	0,103	0,016	0,160	1,581	0,026	0,277	1,083
3	0,021	0,084	0,046	0,016	0,125	2,551	0,025	0,324	2,053
4	0,017	0,082	0,096	0,010	0,154	1,551	0,027	0,236	1,323
5	0,023	0,117	0,131	0,016	0,158	2,229	0,027	0,320	1,667
6	0,020	0,103	0,131	0,019	0,146	2,082	0,022	0,314	1,615
7	0,021	0,080	0,175	0,025	0,148	2,595	0,027	0,343	1,715
8	0,025	0,100	0,133	0,017	0,149	2,639	0,037	0,323	1,952
Mittel	0,021	0,095	0,113	0,018	0,149	2,096	0,026	0,300	1,564

Nummer der Eisenmischung	d. Handelssäure von 66° Baumé		e. Handelssäure von 60° B.	f. Handelssäure von 50° B.	g. Säure 66° B. versetzt mit Natriumsulfit
	100° C.	295° C.	200° C.	147° C.	295° C.
2	0,094	0,139	2,017	1,114	0,107
4	0,069	0,124	2,007	1,368	0,107
5	0,102	0,156	2,248	1,671	1,106
6	0,074	0,152	2,645	1,981	0,136
Mittel	0,085	0,143	2,229	1,533	0,109

Hieraus kann man folgende Schlüsse ziehen:

Bei gewöhnlicher Temperatur (und Luftabschluß) ist die Einwirkung aller untersuchten Säuren auf alle Gußeisenmischungen sehr unbedeutend und sind irgend erhebliche Unterschiede gar nicht wahrzunehmen.

Beim Siedepunkte des Wassers ist der Angriff schon bedeutend stärker, und zwar zeigt es sich ganz durchgängig, daß die 66 grädige Säure (= 84° D) den geringsten Angriff bewirkt, die 60 grädige (= 71° D) aber das Gußeisen um etwa das $1^1/_2$ fache und die 50 grädige dasselbe um das Dreifache von der 66 grädigen Säure angreift. Weitaus stärkere Unterschiede treten aber nun **beim Siedepunkte der Säuren** hervor. Während die 66 grädige Säure bei 295° das Gußeisen nur ganz unbedeutend mehr als bei 100° angreift und selbst die (etwas Stickstoffsäuren

enthaltende) Handelssäure wenn auch merklich, doch nicht erheblich stärker als die reine Säure oder die etwas SO_2 haltige wirkt, so finden wir, daß die 60 grädige Säure bei ihrem Siedepunkte (200°) um das 10- bis 20 fache (im Durchschnitt um das 14 fache) stärker als bei 100° wirkt (und im Durchschnitt um das 20 fache stärker als die 66 grädige bei 295°). Die Handelssäure von 60° Baumé wirkt in zwei Fällen bei 200° etwas stärker, in zwei anderen ganz ebenso stark, wie die reine Säure von derselben Grädigkeit. Dies zeigt, daß man unmöglich die Schwefelsäure von niedrigerer Stärke in Eisengefäßen auf 66° B. = 95 Proc. H_2SO_4 bringen kann; erst von dieser Stärke ab darf man sie allenfalls in Gußeisen zum Kochen bringen.

Die 50 grädige Säure (= 53° D), welche bei 100° doppelt so stark wie die 60 grädige wirkt, greift das Eisen bei ihrem Siedepunkte, also 147°, merklich weniger als die 60 grädige bei deren Siedepunkte, 200°, an, nämlich etwa nur 3/4 mal so viel, aber immer noch 14 mal so viel als die 66 grädige Säure bei 295°. Ein Unterschied zwischen reiner und Handelssäure ist bei 50° B. gar nicht zu spüren.

Was die einzelnen Eisenmischungen betrifft, so verschwinden deren Unterschiede gegenüber der 66 grädigen Säure in allen Fällen, und gegenüber den schwächeren Säuren bei 20° und 100° C. Dagegen zeigt es sich beim Siedepunkte der schwächeren Säuren deutlich, daß Holzkohlenroheisen und Hartguß recht merklich weniger als alle übrigen Sorten angegriffen werden. Ein Unterschied zwischen heißem und kaltem Eisenguß ist dabei nicht zu bemerken. Bei allen übrigen Sorten resp. Mischungen sind die Verhältnisse etwas complicirter, so daß bestimmte Unterschiede sich nicht so leicht aufstellen lassen; am stärksten ist jedenfalls der Angriff auf das schottische Roheisen (Nr. 8) und die Mischung von diesem mit Hämatit-Roheisen (Nr. 7).

Die folgenden Versuche zeigten die Wirkung des nach des Verfassers Gefrierverfahren im Großen dargestellten Schwefelsäuremonohydrats (mit 99 3/4 Proc. H_2SO_4) bei Luftabschluß auf verschiedene Metalle.

Metall	Gewichtsverlust in Procent		Gewichtsverlust in Gramm pro Quadratdecimeter	
	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°
Gußeisen	0,041	0,071	0,062	0,105
Schmiedeeisen	0,175	0,313	0,056	0,095
Kupfer	2,63	— [1]	1,115	— [1]
Blei	3,48	3,65	1,790	1,847

Mithin kann man sagen, daß das Schwefelsäuremonohydrat auf Guß- und Schmiedeeisen bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° sehr wenig einwirkt,

[1] Der Angriff auf Kupfer bei 100° war so stark, daß keine genaue Bestimmung des Verlustes möglich war.

wenn die Luft ausgeschlossen ist. Ein merklicher Unterschied zwischen dem Monohydrat und der gewöhnlichen 66grädigen Säure ist in dieser Beziehung nicht vorhanden. Kupfer und Blei dagegen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen, Blei noch mehr als Kupfer. Bei 100° leidet das Blei kaum mehr als bei 20°, während das Kupfer schon in heftige Reaction, mit Entwickelung von SO_2, eintritt. Als am meisten maßgebend dürfen wir den Oberflächenangriff, z. B. den Gewichtsverlust pro Quadratdecimeter, ansehen.

Föhr (Fischer's Jahresb. 1886, S. 295) zeigt, daß Eisen, welches säurebeständig sein soll, viel chemisch gebundenen und wenig graphitischen Kohlenstoff enthalten muß, während genau das Gegentheil in Bezug auf Widerstand gegen alkalische Einflüsse, wie z. B. bei Schmelzkesseln für Aetznatron, gilt. Im ersteren Falle sollte das Eisen viel Mangan und wenig Silicium, im letzteren wenig Mangan und viel Silicium enthalten. Schmelzende Alkalien lösen gebundenen Kohlenstoff und Mangan, aber sehr wenig Graphit und Silicium (?) auf. Eine Mischung, welche gute Sulfatkessel (oder Säureconcentrationskessel) liefert, muß schlechte Sodaschmelzkessel ergeben und umgekehrt.

Schmiedeisen wird weit stärker als Gußeisen angegriffen; aber bei gewöhnlicher Temperatur widersteht es doch stärkeren Schwefelsäuren bis zu 1,70 specif. Gew. hinunter vollkommen (vielleicht noch bis etwas unterhalb obiger Concentration). Wo jedoch durch den Einfluß feuchter Luft die Säure verdünnter wird, tritt eine sehr starke Reaction ein. Daher müssen die jetzt so allgemein zum Transport der Schwefelsäure verwendeten Eisenfässer oder Kesselwagen gegen jeden Luftzutritt in ihr Inneres im leeren Zustande verwahrt werden, und an den Stellen, wo dies nicht möglich ist, z. B. an den Mannlöchern, schützt man sie durch einen Ueberzug von Bleiblech.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei ist öfters untersucht worden. Calvert und Johnson (Compt. rend. **56**, 140; Dingl. polyt. Journ. **167**, 358) fanden folgende Resultate der zehntägigen Wirkung von reiner Säure (I bis IV) bei gewöhnlicher Temperatur und von Handelssäure (V und VI) bei 48 bis 50° auf je ein Quadratmeter Blei, ausgedrückt in Gramm des gebildeten Bleisulfats:

Dichtigkeit der angewendeten Säure	Gewöhnliches Blei g	Jungfernblei g	Reines Blei g
I. 1,842 (66° B.)	67,70	134,20	201,70
II. 1,705 (60° B.)	8,35	16,50	19,70
III. 1,600 (56° B.)	5,55	10,34	16,20
IV. 1,526 (50° B.)	2,17	4,34	6,84
V. 1,746 (63° B.)	49,67	50,84	55,00
VI. 1,746 (63° B.)	51,91	54,75	57,41

Sie zogen den Schluß, daß Blei um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist, und zweitens, daß ein starker Angriff erst bei einer Stärke der Schwefelsäure von mehr als 60° stattfindet.

Mallard (Bull. Soc. Chim. 1874, 2, 114; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 363) und Hasenclever erhielten ähnliche Resultate.

Bauer (Berl. Ber. 1875, S. 210) fand, daß 50 g Säure von 66° B. mit 0,2 g reinem Blei eine namhafte Gasentwickelung bei 175°, eine stärkere bei 190° hervorbrachte; bei 230 bis 240° wird plötzlich alles Blei in Sulfat verwandelt, unter Auftreten von SO_2, H und S. Blei, welches Wismuth (0,71 — 4 — 10 Proc.) enthielt, wurde noch stärker angegriffen, während kleine Mengen von Antimon und Kupfer das Blei widerstandsfähiger machen; Platina wirkt ähnlich; eine Legirung von 90 Blei mit 10 Zinn verhält sich wie reines Blei.

Nach Versuchen von J. Glover (Chem. News 45, 105) wird reines Blei, in einer Bleikammer aufgehängt, weniger angegriffen, als solches, welches 0,1 bis 0,75 Proc. Kupfer und 0,1 bis 0,5 Proc. Antimon enthält. R. Cookson (ebend. S. 106) fand, daß starke Säuren bei hoher Temperatur auf antimonhaltiges Blei stärker als auf reines Blei wirken, während schwache Säuren bei niedriger Temperatur sich umgekehrt verhalten. Daß Glover's und Cookson's Versuche in directem Widerspruche mit denen vieler früherer Beobachter stehen, liegt auf der Hand. Vergl. auch Mactear (Chem. News 41, 236).

Napier und Tatlock (ebend. 42, 314) fanden, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei von einer Wasserstoffentwickelung begleitet ist, welche ein Auftreiben der zugelötheten Bleigefäße, in denen die Säure öfters verschickt wird, verursachen kann. Diese Wasserstoffentwickelung ist sehr ungleich bei verschiedenen Bleisorten. Pitkin (Journ. Chem. Soc. 1885, 2, 460) findet, daß bei Antimongehalt (bis zu 10 Proc.) das Blei durch Schwefelsäure in der Kälte weniger, bei 100° aber mehr als reines Blei angegriffen wird. Zinn und Zink vermehren, Wismuth (über 1 Proc.), Cadmium, Silber vermindern den Angriff.

Der Verfasser hat E. Schmid veranlaßt, eine ausgedehnte Versuchsreihe über die Wirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationen auf reines und mit verschiedenen Zusätzen legirtes Blei bei verschiedenen Temperaturen anzustellen, über welche erst in dem Nachtrage am Schlusse dieses Bandes berichtet werden kann, da die Untersuchung bei Drucklegung dieser Zeilen noch nicht abgeschlossen ist. Immerhin seien schon hier folgende bisher sicher gestellte Ergebnisse angeführt:

1. In fast allen Fällen ist reines Weichblei in chemischer Beziehung gegen Schwefelsäure widerstandsfähiger, als das mit Antimon legirte. Bei nur 0,2 Proc. Antimongehalt widersteht das Blei bei gewöhnlicher Temperatur etwas besser als Weichblei, bei 100° aber schon erheblich schlechter; Blei mit 1,8 Proc. und solches mit 18 Proc. Antimongehalt leidet schon bei gewöhnlicher Temperatur viel stärkeren Verlust als Weichblei; bei höheren Temperaturen wird der Unterschied noch viel stärker.

2. Concentrirte Schwefelsäure greift, wenn sie salpetrige Säure enthält, alle Bleisorten und bei allen Temperaturen stärker als reine Säure an. Bei verdünnter Säure ist das Verhältniß zuweilen umgekehrt.

3. Bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) wirkt nitrose Säure stets stärker als bei Luftabschluß.

4. Die bei der Wirkung der Schwefelsäure auftretende Gasentwickelung (so gut wie ausschließlich Wasserstoff) ist absolut kein Maß für die Stärke des Angriffs. Sie ist am stärksten bei reinem Weichblei, äußerst schwach bei Hartblei und Antimonblei, wo der Gewichtsverlust das 200fache von dem aus der Wasserstoffentwickelung abgeleiteten beträgt. Die Untersuchung des Bleies durch Messung des bei Behandlung mit Schwefelsäure entwickelten Gases hat also nur für den Fall einen Zweck, daß man die Säure für überseeischen Transport oder anderweitige Zwecke in geschlossenen Bleigefäßen aufbewahren will, welche sich durch den Gasdruck aufblähen können. Hier muß also Weichblei angewendet werden.

Hochstetter (Bull. Soc. Ind. du Nord de la France 1890, p. 231) will gefunden haben, daß ganz kupferfreies Blei von Schwefelsäure sehr stark, aber schon bei einem Gehalte von 0,02 Proc. Cu sehr wenig angegriffen werde. Auch Antimon soll schützend einwirken. Seine Versuche waren im Großen, an Apparaten der Fabrikation, angestellt, aber rein empirischer Natur, und kann doch dabei ein Irrthum untergelaufen sein, da Gewichtsverluste nicht bestimmt wurden. Möglicherweise wurde der mechanische Widerstand durch größere Härte mit dem chemischen vermengt. Auch ist es denkbar, daß die von Hochstetter bemerkten Unterschiede nicht mit dem minimalen Gehalte eines Bleies an Kupfer und Antimon, sondern mit dem (nicht bestimmten) Gehalte des Bleies an Sauerstoff zusammenhingen, dessen Gegenwart die Angreifbarkeit durch Schwefelsäure sehr zu erhöhen scheint. Bei Vollendung unserer Untersuchung (über welche im Anhange näher berichtet werden soll) wird dieser Punkt, sowie auch die Hochstetter'schen Resultate mit in Berücksichtigung gezogen werden.

Weitere Versuche sind von Schmid über die Einwirkung von Schwefelsäure mit verschiedenem Gehalte an salpetriger und Salpetersäure auf Blei angestellt worden, hauptsächlich zur Aufhellung der bekannten Erscheinung, daß die Verdünnung der Schwefelsäure in den letzten Kammern, wo sie ja immer „nitros" ist, nicht über einen bestimmten Grad hinausgehen darf, wenn nicht das Blei angegriffen werden soll, was man meist der Bildung von Salpetersäure zuschreibt. Da die Versuche bei Drucklegung dieses noch nicht ganz abgeschlossen waren, so seien daraus nur folgende allgemeine Schlüsse angeführt und für das Nähere auf die Nachträge im Anhang verwiesen.

Nach unseren bisherigen Versuchen bewirkt eine Verdünnung der Nitrose bis zu einem gewissen Punkte, daß das Blei weniger angegriffen wird; darüber hinaus aber das Gegentheil. Am geringsten ist der Angriff beim specifischen Gewicht 1,5, also ungefähr bei der gewöhnlichen Stärke von Kammersäure. Beim specifischen Gewicht 1,4, wo auch schon mehr Salpetersäure entsteht, ist der Angriff schon stärker, und beim specif. Gew. 1,3 überschreitet er schon denjenigen der concentrirten Nitrose vom specif. Gew. 1,71. Für den letzten Versuch war der Säure von 1,3 specif. Gew. noch ein wenig freie Salpetersäure absichtlich zugesetzt worden, was sofort den Angriff auf das Blei beinahe vervierfachte. Diese Versuche bestätigen die alte Regel, wonach man in der letzten Kammer die Säure nie unter 1,4, besser sogar nicht unter 1,45 sinken lassen soll.

Nach Versuchen von Veley (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 211) soll ein Gemisch von Salpetrigsäure und Salpetersäure stärker als jede der beiden Säuren

für sich auf Blei wirken. Dies hat jedoch kaum irgend welche Wichtigkeit für die Schwefelsäurefabrikation, da hier die Salpetersäure, wenn sie überhaupt auftritt, stets von salpetriger Säure begleitet ist, überdies aber das Vorhandensein des ungeheuren Schwefelsäureüberschusses die Bedingungen von Grund aus modificiren muß.

Muir und Robb (Chem. News **45**, 70) fanden, daß Zink in Berührung mit Schwefelsäure von der Formel H_2SO_4, $5\,H_2O$ noch ein etwas H_2S haltiges, mit H_2SO_4, $6\,H_2O$ jedoch reines Wasserstoffgas giebt. Zinn wird von einer Säure: H_2SO_4, $3\,H_2O$ nicht angegriffen.

Selen findet sich ziemlich häufig in der Schwefelsäure des Handels, und kann gewisse Unannehmlichkeiten veranlassen, z. B. bei der Reinigung von Mineralölen (vergl. Drinkwater, Analyst **8**, 63; die von ihm angeführte Menge von 0,5 Proc. Selen erscheint allerdings unglaublich hoch). Die rothe Färbung von vollständig denitrirter Schwefelsäure rührt oft von Selen her. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Verhalten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gegen die Oxyde des Stickstoffs.

Die Reactionen zwischen den Oxyden und Säuren des Stickstoffs und Schwefels sind von außerordentlich großer Wichtigkeit für die Theorie des Schwefelsäureprocesses im Allgemeinen und für die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen im Besonderen; wir werden sie an dieser Stelle abhandeln.

Die älteren Arbeiten von Clément-Desormes, Dalton, Davy, Berzelius, Gay-Lussac, W. Henry, Gaultier de Claubry, de la Provostaye, A. Rose, Koene, Weltzien, Rebling, Müller haben jetzt nicht viel mehr als historisches Interesse. Die neuere Literatur dieses Gegenstandes beginnt mit den Arbeiten von R. Weber in den Jahren 1862 bis 1867; sie sind theils im Journ. f. prakt. Chemie (**85**, 423; **100**, 37), theils in Poggendorff's Annalen (**123**, 341; **127**, 543; **130**, 277), theils in Dingl. polyt. Journ. (**167**, 453) publicirt worden, und in den Wagner'schen Jahresberichten für 1862, S. 208; 1864, S. 157; 1866, S. 114; 1867, S. 166 resumirt worden. Eine andere höchst wichtige Arbeit darüber verdanken wir Cl. Al. Winkler (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Freiberg 1867; kurzer Auszug daraus in Wagner's Jahresber. 1867, S. 174). Dann kamen die Arbeiten von Rammelsberg (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 310; Wagner's Jahresber. 1872, S. 250) und von Michaelis und Schumann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1075; Wagner's Jahresber. 1875, S. 335).

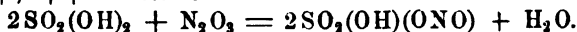
Die eigenen Untersuchungen des Verfassers in diesem Gebiete umfassen die folgenden Veröffentlichungen. 1877: Berl. Ber. **10**, 1073 u. 1432, 1878: ebend. **11**, 434 u. 1229; Dingl. polyt. Journ. **228**, 70, 548 u. 553; 1879: ebend. **233**, 63; Berl. Ber. **12**, 357 u. 1058; 1881: ebend. **14**, 2188 und 2196; 1882: ebend. **15**, 488 u. 495; 1884: Chem. Ind. 1884, S. 5; 1885: ebend. 1885, S. 2; Berl. Ber. **18**, 1376, 1384, 1391; 1888: ebend. **21**, 67, 3223; 1889: Zeitschr. f. angew. Chem. S. 265, 385; 1890: ebend. S. 195.

Von den verschiedenen Stickstoffoxyden braucht uns das Stickoxydul, N_2O, an dieser Stelle nicht aufzuhalten. Es ist in Schwefelsäure sehr wenig löslich, weit weniger als in reinem Wasser; da es, wenn es einmal entstanden ist, nicht wieder zu NO oder höheren Stickoxyden oxydirt wird, so ist es für die Fabrikation der Schwefelsäure ganz und gar verloren; auch geht es mit Schwefelsäure keine chemische Verbindung ein.

Das Stickoxyd, NO, sollte nach Henry und Plisson bei längerer Berührung mit Vitriolöl von diesem unter Bildung von Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid (s. u.) absorbirt werden; aber schon Berzelius, Gay-Lussac und viele Andere haben diese Angabe widerlegt, namentlich aber auch Winkler (a. a. O., S. 58). Daraus folgt, daß auch derjenige Theil der Oxyde des Stickstoffs von der Schwefelsäure des Absorptionsapparates nicht zurückgehalten wird und unabsorbirt entweicht, welcher bis zu Stickoxyd reducirt ist, und dies beweist wieder die Nothwendigkeit eines Sauerstoffüberschusses in den austretenden Kammergasen, weil nur dadurch das Vorhandensein von erheblicheren Mengen von Stickoxyd in denselben unmöglich gemacht wird. Kleine Mengen von Stickoxyd können übrigens selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff der Oxydation entgehen, und finden sich daher in den Kammeraustrittsgasen vor.

Die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure ist zwar nicht = 0, ist aber doch sehr gering. Nach den Versuchen des Verfassers (Berl. Ber. 1855, S. 1391) löst 1 ccm concentrirte Schwefelsäure 0,000593 g = 0,035 ccm NO; verdünnte Säure noch weniger. Diese Löslichkeit besitzt daher keine praktische Wichtigkeit.

Bei Gegenwart von Sauerstoff wird das Stickoxyd von Schwefelsäure absorbirt (Bussy, Winkler u. A.); aber alsdann handelt es sich gar nicht mehr um Stickoxyd, sondern um salpetrige Säure, und Winkler hat zuerst nachgewiesen, daß die Gegenwart des Vitriolöls es gerade bedingt, daß nicht mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als zur Bildung von salpetriger Säure nothwendig ist, welche sich dann mit der Schwefelsäure unter Wasserabspaltung zu Nitrosylschwefelsäure verbindet:



$$2SO_2(OH)_2 + N_2O_3 = 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O.$$

In verschiedenen der oben aufgeführten Aufsätze habe ich bestimmte Beweise für dieselbe Thatsache geliefert, nämlich, daß beim Durchleiten von Stickoxyd zugleich mit einem sehr großen Ueberschuß von freiem Sauerstoff durch concentrirte Schwefelsäure nichts als Nitrosylschwefelsäure gebildet wird, d. h. daß 2 NO nur 1 O aufnehmen; aber außerhalb der Flüssigkeit, schon unmittelbar über derselben, tritt die Reaction $2NO + O_2 = N_2O_4$ ein, und sowie diese Verbindung mit Schwefelsäure zusammentrifft, giebt sie gleiche Molecüle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (s. u.).

Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd, N_2O_3, löst sich in Schwefelsäure, um so leichter, je concentrirter die letztere ist, aber auch, wie wir sehen werden, wenn sie eine gewisse Menge Wasser enthält. Die hier eintretende Reaction ist: $2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2SO_5NH + H_2O$.

Rammelsberg (a. a. O.) behauptet, daß bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetrigsäureanhydrid auch Salpetersäure und Stickoxyd entständen: $H_2SO_4 + 2N_2O_3 = SO_5NH + HNO_3 + 2NO$; aber diese Reaction tritt

nur bei Gegenwart von Wasser ein, und die Bildung der Salpetersäure und des Stickoxyds muß als eine secundäre Reaction aufgefaßt werden, verursacht durch das wohlbekannte Verhalten der salpetrigen Säure bei Ueberschuß von Wasser. Wo genug Schwefelsäure und kein Ueberschuß von Wasser vorhanden ist, kommt Rammelsberg's Reaction nicht ins Spiel.

Die durch die Wirkung der Salpetrigsäure auf Schwefelsäure gebildete Verbindung von der empirischen Formel SO_5NH ist schon längst im festen Zustande als „Kammerkrystalle" und in schwefelsaurer Lösung als „Nitrose" bekannt gewesen; aber ihre wahre Zusammensetzung und Structur sind erst später ermittelt worden.

Am leichtesten werden die Kammerkrystalle rein dargestellt, indem man schweflige Säure in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure leitet, bis die Masse breiartig erstarrt ist, nicht aber bis zur völligen Zersetzung der Salpetersäure, und die Krystallmasse dann auf einer Thonplatte unter einer Glocke neben Vitriolöl trocknet. Sie bildet, auf diese Weise erhalten, oder auch, wie man sie in den Verbindungsröhren von Bleikammern und an anderen Stellen, wo es an Dampf fehlt, findet, vierseitige Säulen oder gerade rhombische Krystalle, erscheint aber bei Darstellung im Kleinen meist als blätterige, federartige, oder körnig-krystallinische Masse, welche farblos und durchscheinend ist. Ihr Schmelzpunkt wird von Weltzien auf 73°, von Gaultier de Claubry auf 120 bis 130° angegeben; jedenfalls zersetzen sie sich schon vor dem Schmelzen theilweise unter Ausgabe rother Dämpfe.

Ueber die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle hat früher Unsicherheit geherrscht, ob sie, um nach den älteren Formeln zu reden, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Untersalpetersäure oder mit salpetriger Säure seien. Noch R. Müller (Ann. Pharm. **122**, 1; Wagner's Jahresb. 1862, S. 207) sprach sie für das erstere an; R. Weber dagegen bewies 1862 und noch schärfer im folgenden Jahre, daß ihnen die Formel nach der zweiten Annahme zukommen müsse, indem er alle einzelnen Bestandtheile nach unzweideutigen Methoden bestimmte. Seine Resultate waren:

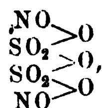
	Moleculargewicht	berechnet	gefunden	
$2SO_3$	160	62,99	63,90	64,00
N_2O_3	76	29,92	27,14	27,96
H_2O	18	7,09	9,50	10,50
$2SO_3, N_2O_3, H_2O$	254	100,00	100,54	102,46

Diese Formel ist auch von Michaelis und Schumann (a. a. O.) bestätigt worden, welche zugleich aus den Zersetzungsproducten mit Phosphorsuperchlorid herleiteten, daß die Verbindung, nach Halbirung obiger Formel, als Nitrosulfonsäure, $SO_2<^{OH}_{NO_2}$, angesehen werden müsse, also als Schwefelsäure, in der ein Hydroxyl durch die Nitrogruppe, oder als Salpetersäure, in der das Hydroxyl durch die Sulfongruppe ersetzt ist.

Diese Anschauungsweise läßt sich jedoch nicht ganz unverändert festhalten. Sowohl aus der Bildungsart wie aus der Zersetzung der Verbindung muß man unbedingt schließen, daß sie nicht die Nitrogruppe, NO_2, sondern die Nitroso-

gruppe, NO, enthält. Ihre Formel ist daher zu schreiben: $SO_2<^{OH}_{ONO}$, oder $SO_2(OH)(ONO)$, und man muß sie als „Nitrosylsulfat“ oder noch genauer als „Nitrosylschwefelsäure“ bezeichnen, nämlich als Schwefelsäure, in der eines der Wasserstoffatome durch die Nitrosogruppe, d. h. das Radical der Salpetrigsäure, NO(OH), ersetzt ist.

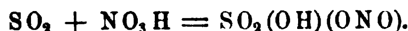
Es giebt auch eine, schon oben erwähnte, wasserstofffreie Verbindung ähnlicher Art, das Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid von der Formel N_2O_3, $2SO_3$, rationell geschrieben:



jedoch entsteht diese z. B. nur aus flüssigem Schwefligsäureanhydrid und Untersalpetersäure in der Kälte unter Druck (Provostaye), oder aus Schwefelsäureanhydrid mit getrocknetem Stickoxyd (H. Rose), oder aus Schwefelsäureanhydrid und Untersalpetersäure beim Erhitzen (Weber), kann also in der Schwefelsäurefabrikation gar nicht in Frage kommen.

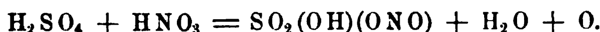
Ebensowenig ist dies der Fall mit der von R. Weber (Pogg. Ann. **142**, 602; Wagner's Jahresb. f. 1871, S. 219) durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in concentrirteste Salpetersäure dargestellten Verbindung, welcher er die empirische Formel N_2O_5, $4SO_3$, $3H_2O$ giebt.

Nitrosylschwefelsäure bildet sich nicht nur in der oben erwähnten Weise, sondern auch auf vielfache andere Arten. Wir haben schon erwähnt, daß sie sich aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure bildet:



$$SO_2 + NO_3H = SO_2(OH)(ONO).$$

Sie entsteht auch, wenn ein Gemenge von starker Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt wird, unter Freiwerden von Sauerstoff (A. Rose):



$$H_2SO_4 + HNO_3 = SO_2(OH)(ONO) + H_2O + O.$$

Andererseits kann Schwefeldioxyd diese Verbindung auch mit niedrigeren Stickstoffoxyden bilden, wenn Wasser und Sauerstoff zugegen sind; bei N_2O_4 ist letzterer nicht erforderlich. Im vollkommen trockenen Zustande wirkt Schwefeldioxyd nicht auf die trockenen Stickstoffoxyde, aber in Gegenwart der geringsten Menge von Wasser entstehen Kammerkrystalle, wenn SO_2 mit N_2O_4 oder aber mit NO oder N_2O_3 und zugleich mit Sauerstoff zusammentrifft. Winkler hat gezeigt, daß in einer Atmosphäre von feuchter Kohlensäure Stickstofftrioxyd mit Schwefeldioxyd keine Kammerkrystalle bildet, während Stickstofftetroxyd dies thut, und er unterscheidet N_2O_3 und N_2O_4 auf diesem Wege. Die Dämpfe von N_2O_3 geben mit überschüssigem SO_2 und H_2O bei Abwesenheit von Sauerstoff gar keine Kammerkrystalle; sie entfärben sich unter Bildung von NO und Schwefelsäure. Sowie aber Sauerstoff oder Luft zugelassen werden, treten augenblicklich Kammerkrystalle auf; ebenso, wenn N_2O_4 mit SO_2 in Gegenwart von Wasser zusammentrifft. Diese Beobachtungen Winkler's sind oft bestätigt worden.

Da von den früheren Beobachtern einige Punkte noch nicht vollkommen aufgeklärt worden waren, und ihre Ergebnisse theilweise im Widerspruch zu einander zu stehen scheinen, so hat der Verfasser eine neue Untersuchung der gegenseitigen Wirkung von Schwefeldioxyd und Stickoxyd mit oder ohne Gegenwart von Wasser angestellt (Berl. Ber. 14, 2196), welche zu folgenden Ergebnissen führte:

1. Trockenes NO und SO_2 haben keinerlei Wirkung auf einander, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° oder 100°, wenn Luft und Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen sind.

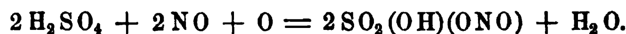
2. NO, SO_2 und Wasser wirken in der Art auf einander, daß so viel NO gebildet wird, als dem ursprünglich vorhandenen SO_2 entspricht. Eine Reduction bis zu elementarem Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Wenn NO und SO_2 in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (von 1,455 specif. Gew.) zusammentreffen, tritt keine Reduction von NO zu N_2O ein, selbst bei großem Ueberschuß von SO_2, gleichgültig, ob man viele Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 60° digerirt. Selbst bei Anwendung von Schwefelsäure von 1,32 specif. Gew. konnte keine Reduction von NO durch SO_2 beobachtet werden.

4. Wenn NO, SO_2 und O in Gegenwart von Wasser zusammentreffen, tritt eine unbedeutende, aber doch deutlich bemerkliche Bildung von N_2O ein. Wenn aber statt Wasser verdünnte Schwefelsäure von 1,32 specif. Gew. angewendet wird, kann man diese Reductionswirkung nicht bemerken.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Theorie des Bleikammerprocesses wird später (Capitel 9) besprochen werden.

Eine spätere Untersuchung des Verfassers (Berl. Ber. 18, 1384) hat die obigen Resultate bestätigt. Es zeigte sich, daß im trockenen Zustande Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff fast oder ganz ausschließlich N_2O_4 giebt; wenn umgekehrt überschüssiges trockenes NO mit O zusammentrifft, so entsteht viel N_2O_3 neben N_2O_4. In Gegenwart von Wasser wird NO mit überschüssigem O vollständig in Salpetersäure umgewandelt. Wenn jedoch NO mit O in unmittelbarer Berührung mit starker Schwefelsäure zusammentrifft, so bildet sich weder N_2O_4 noch HNO_3, selbst beim größten Ueberschuß von Sauerstoff, sondern die Oxydation geht nur bis zum Stadium der salpetrigen Säure, die aber nicht frei, sondern als Nitrosylschwefelsäure entsteht, so daß die wirkliche Reaction die folgende ist:



$$2\,H_2SO_4 + 2\,NO + O = 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O.$$

Sowie die Gase aus der unmittelbaren Berührung mit der Schwefelsäure entfernt sind, schon gleich über derselben, tritt dieselbe Reaction wie bei trockenen Gasen ein:



$$2\,NO + O_2 = N_2O_4.$$

Eine sehr eingehende Untersuchung über die Wechselwirkung von salpetriger und schwefliger Säure ist von Raschig veröffentlicht worden (Lieb. Ann. 241, 161). Er fand dabei eine Anzahl von neuen Verbindungen auf, stellte einige der Behauptungen von Frémy und Claus über die früher von ihnen beschriebenen Verbindungen fest und entdeckte eine sehr bequeme und billige Methode

zur Darstellung von Hydroxylamin. Aber da fast alle Versuche Raschig's in alkalischen Lösungen, und die wenigen mit sauren Lösungen gemachten beim Gefrierpunkt angestellt waren, also unter Verhältnissen, wie sie niemals in einer Bleikammer vorkommen, so hat es keinen Zweck, seine Resultate näher zu beschreiben. Unter den von Raschig gewählten Bedingungen bilden sich N_2O, NO, Amidosulfonsäure, Hydroxylamin und Ammoniak, aber nur in sehr kleinen Mengen; oberhalb der von ihm eingehaltenen niedrigen Temperatur ist die Bildung jener Substanzen vollkommen unsicher und jedenfalls zu unbedeutend, um weiter von uns in Betracht gezogen werden zu können.

Wirkung des Wassers auf Kammerkrystalle.

Diese sind sehr zerfließlich, und ziehen lebhaft Wasser aus der äußeren Luft an. In Berührung mit wenig Wasser lösen sie sich schnell unter Entwickelung von viel Wärme und von Stickoxyd auf. Beim Eintragen in eine größere Masse Wasser lösen sie sich ohne sichtbare Gasentwickelung auf; aber in der That wird doch Stickoxyd, wie auch Salpetersäure neben Salpetrigsäure gebildet. Dies hat zu verschiedenen Erklärungsversuchen geführt. Rammelsberg und Philipp haben behauptet, daß genau $^1/_4$ des Stickstoffs in NO, $^5/_8$ in Salpetrigsäure und $^1/_8$ in Salpetersäure übergehe:



$$16\,SO_5NH + 9\,H_2O = 16\,H_2SO_4 + 4\,NO + 2\,HNO_3 + 5\,N_2O_3.$$

Aber es ist ganz unnöthig, eine so complicirte und unwahrscheinliche Reaction anzunehmen. Jede in dieser Beziehung beobachtete Thatsache läßt sich ganz einfach durch folgende Reaction erklären:



$$SO_2(OH)(ONO) + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH;$$

d. h.: Nitrosylschwefelsäure nimmt die Elemente des Wassers auf und bildet damit Schwefelsäure und salpetrige Säure; die letztere, wie man längst weiß, ist in Gegenwart eines großen Wasserüberschusses unbeständig, und spaltet sich dabei in Salpetersäure und Stickoxyd:



$$3\,NO.OH = HNO_3 + 2\,NO + H_2O.$$

Bei Gegenwart von weniger Wasser bildet sich aus Kammerkrystallen auch Salpetrigsäureanhydrid, welches in braunen Dämpfen entweicht:



$$2\,SO_5NH + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Für fast alle Zwecke kann man Nitrosylschwefelsäure, oder ihre Auflösung in Schwefelsäure (Nitrose) als eine Lösung von Salpetrigsäure in Schwefelsäure ansehen.

Von großem Interesse ist das Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu Schwefelsäure verschiedener Concentration. In concentrirtem Vitriolöl lösen sich die Krystalle leicht und unzersetzt, und diese Lösung hat sogar solche Beständigkeit, daß sie destillirt werden kann, ohne salpetrige Säure zu verlieren, während doch die isolirten Krystalle schon bei gelinder Erwärmung zersetzt werden; zur Hälfte destillirt, bleibt ein an salpetriger Säure reicherer Rückstand. Ich habe gezeigt (Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 661

und 1890, S. 447), daß bei vierstündiger Destillation einer solchen Säure, wobei 40 Proc. der Schwefelsäure übergegangen waren, nur 5 Proc. der Salpetrigsäure sich im Destillat, die anderen 95 Proc. im Rückstande vorfanden, und gar nichts davon zerstört worden war.

Man kann Lösungen von 1,9 Vol.-Gew. erhalten; sie entwickeln mit Wasser Stickoxyd, entzünden Phosphor bei 62°, oxydiren Schwefel beim Destilliren, auch viele Metalle unter Entwickelung von Stickoxyd; mit schwefelsaurem Ammoniak auf 160° erhitzt, entwickeln sie Stickgas. Diese Lösung von Nitrosylschwefelsäure in englischem Vitriolöl von 66° B. wird auch bei anhaltendem Durchleiten von trockener schwefliger Säure nur unvollständig zersetzt, und Zusatz von Wasser giebt alsdann noch durch Entwickelung von braunen Dämpfen die Anwesenheit von salpetriger Säure zu erkennen. Daher kommt auch das den Fabrikanten wohl bekannte Factum, daß eine mit salpetriger Säure verunreinigte concentrirte Schwefelsäure durch schweflige Säure nur schwierig zu reinigen ist. In der Wärme zersetzt schweflige Säure die Bleikammerkrystalle unter Entwickelung von Stickoxydul (Frémy). Weitere Angaben über das Verhalten der schwefligen Säure zu der Lösung von Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure, der „Nitrose", werden bei Betrachtung der Vorgänge im Gloverthurme gemacht werden. Es ist bemerkenswerth, und für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation von größter Wichtigkeit, daß selbst verdünntere Schwefelsäuren von 1,7 bis 1,55 die Krystalle in der Kälte unzersetzt lösen; die Zersetzung hebt erst an, wenn die Dichte der verdünnten Säure auf 1,55 bis 1,50, also unter die Dichte der gewöhnlichen Kammersäure gesunken ist (Weber).

Stickstoffperoxyd[1]) (Untersalpetersäure), sei es im Zustande von Flüssigkeit oder Gas, wirkt sehr stark auf Schwefelsäure ein. Fügt man, nach Weber, Untersalpetersäure, welche durch gelindes Erwärmen von rauchender Salpetersäure bereitet, also jedenfalls noch salpetersäurehaltig war, zu Schwefelsäuren von verschiedener Concentration, so zeigt sich Folgendes: Englische Schwefelsäure und Säure von 1,7 nimmt dieselbe auf, ohne sich zu färben. Säure von 1,55 wird gelb; die Untersalpetersäure ist also hier wahrscheinlich zum großen Theil als solche aufgelöst, wie von dem Salpetersäurehydrat, und nicht eine Spaltung nach der Gleichung: $N_2O_4 + SO_4H_2 = NO_3H + SO_5NH$ eingetreten, während man dieses bei den stärkeren Säuren annehmen muß. (Obigem widersprechen zum Theil meine Resultate, S. 140.) Säure von 1,49 färbt sich grüngelb; solche von 1,41 intensiv grün; solche von 1,31 dagegen färbt sich blau und entbindet Stickoxydgas, das bei gelindem Erwärmen unter heftigem Schäumen ent-

[1]) Ich gebe meist diesen Namen der Verbindung, welche man früher „Untersalpetersäure" nannte, und auch heute noch zuweilen „Stickstoffdioxyd" oder „Stickstofftetroxyd" nennt. Bekanntlich besteht sie im Gaszustande aus einer Mischung von Molecülen von NO_2 und N_2O_4 in je nach der Temperatur wechselnden Verhältnissen. Bei niedriger Temperatur, auch im flüssigen Zustande, ist sie gleich N_2O_4; oberhalb 160° gleich NO_2. Ich ziehe den Namen „Peroxyd" vor, um es sofort deutlich zu machen, daß wir es mit einer höheren Oxydationsstufe als bei dem Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, zu thun haben. N_2O_4 muß als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Salpetersäure: $NO - O - NO_2$, angesehen werden; die Constitution der Verbindung NO_2 ist unbekannt.

weicht. Schwächere Säuren werden nur vorübergehend gefärbt. Demnach würde anzunehmen sein, daß Säuren von 1,8 bis 1,7 die Untersalpetersäure unter Erzeugung von Nitrosylschwefelsäure aufnehmen, etwas schwächere Säuren sie einfach auflösen und die stärker verdünnten sie unter Bildung von Stickoxyd, salpetriger Säure (und Salpetersäure) zersetzen. Die Einwirkung der schwefligen Säure auf diese Gemische ist je nach der Concentration verschieden. Die Lösung der Kammerkrystalle in englischer Schwefelsäure wird dadurch, wie oben erwähnt, selbst nach längerem Durchstreichen nur unvollkommen zersetzt; dagegen wird das gelbe Gemisch von 1,55 specif. Gew. und die gefärbten verdünnteren Säuren unter heftigem Schäumen mit Entbindung von Stickoxydgas zersetzt. Es wird sich später zeigen, wie alle diese Verhältnisse bei der Wiedergewinnung der Salpetergase in der Praxis mitspielen, wo es darauf ankommt, die Gase erst durch Schwefelsäure von 1,7 zu absorbiren, und dann aus dieser Lösung wieder zu entbinden.

Nach Winkler ist jedoch das Verhalten der flüssigen Untersalpetersäure verschieden von dem, welches Weber beschreibt. Sie soll sich zwar mit Schwefelsäure bis zu 60° B. (1,71 specif. Gew.) herab mischen lassen, aber eine Lösung geben, welche von der Lösung der Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure ganz verschieden ist; die mit Untersalpetersäure gemengte Schwefelsäure sei nämlich gelbroth und stoße fortwährend rothe Dämpfe aus. Beim Erhitzen brause sie auf und entwickele stürmisch gasförmige Untersalpetersäure; wenn das Gemenge mit 60grädiger Schwefelsäure bereitet war, so verflüchtige sich die N_2O_4 dabei vollständig weit unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure, so daß der mit Wasser verdünnte Rückstand Chamäleon nicht mehr entfärbt. Wenn man dagegen 66grädige Säure zur Auflösung genommen hat, so giebt die Flüssigkeit zwar auch beim Erhitzen den größten Theil ihrer Untersalpetersäure ab; das Zurückbleibende verhält sich aber wie eine Lösung von Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure, und giebt beim Vermischen mit Wasser rothe Dämpfe aus, welche sich dadurch als salpetrige Säure, und nicht als Untersalpetersäure, charakterisiren, daß sie mit feuchter schwefliger Säure keine Bleikammerkrystalle bilden.

Es bestehen zwischen den Angaben von Weber und denen von Winkler, namentlich über das Verhalten der Untersalpetersäure, einige wesentliche Verschiedenheiten, welche noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden mußten (s. u.).

Vermischt man concentrirte Schwefelsäure mit ein wenig concentrirter Salpetersäure und leitet in das Gemisch schwefligsaures Gas, so wird die Salpetersäure in der Kälte nur zu salpetriger Säure reducirt, welche mit der Schwefelsäure verbunden bleibt; diese Verbindung widersteht dann der ferneren Einwirkung der schwefligen Säure, wie die aus concentrirter Schwefelsäure und Bleikammerkrystallen bereitete Lösung. Dagegen werden verdünntere Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure, unter 1,7 specif. Gew., nach Maßgabe ihrer Verdünnung mehr oder weniger leicht von schwefliger Säure zersetzt.

Folgendes sind die Resultate einer längeren, genauen Untersuchung, welche der Verfasser in Dingl. polyt. Journ. **232**, 63, 155, 235 veröffentlicht hat (im Auszuge Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1058).

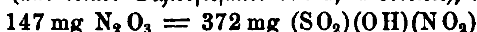
1. Die Untersalpetersäure kann als solche unter gewöhnlichen Umständen in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Theile der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) giebt, und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst, nach folgender Gleichung:



$$N_2O_4 + SO_2(OH)_2 = SO_2(OH)(ONO) + NO_3H.$$

2. Die Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf; jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche man als Sättigungscapacität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Diese Grenze ist z. B. für Säure von 1,84 Vol.-Gew. bei einem Gehalte von 55,34 mg N_2O_3 = 185 mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$ auf 1 ccm noch nicht erreicht.

3. Ueber diese Grenze hinaus macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich, welche natürlich bei stärkeren Schwefelsäuren erst bei einem höheren Gehalte an Nitrosylschwefelsäure eintritt; dies war z. B. der Fall bei Säure von 1,887 Vol.-Gew. (aus reiner Schwefelsäure von 1,84 bereitet), welche auf 1 ccm



147 mg N_2O_3 = 372 mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$

enthielt, aber auch schon bei Säure von 1,706 Vol.-Gew., welche auf 1 ccm nur 56,7 mg N_2O_3 = 190 mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$ enthielt. Da auch solche Säuren bei längerem Kochen farblos werden, so scheint der Ueberschuß von Nitrosylschwefelsäure einigermaßen lose gebunden zu sein; die Temperatur des Wasserbades scheint ihn jedoch noch nicht zu afficiren.

4. Der von **Winkler** beobachtete Zustand, wo eine Mischung von 66grädiger Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte gelbrothe Farbe zeigte, rothe Dämpfe ausstieß und beim Erwärmen stürmische Entwickelung von Untersalpetersäure stattfand, wo man also noch unveränderte Untersalpetersäure annehmen muß, kann augenscheinlich erst stattfinden, wenn das Gemenge weit mehr Untersalpetersäure enthält, als das stärkste oben erwähnte, oder je in der Schwefelsäurefabrikation vorkommende. Viele Versuche mit längerem Erwärmen im Wasserbade beweisen mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Untersalpetersäure in allen untersuchten Fällen. In verdünnteren Säuren ist diese noch weniger anzunehmen, und es ist daher unstatthaft, sie bei Analysen von Schwefelsäure aufzuführen.

5. Alle Nitrosen, d. i. Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystallen) in Schwefelsäure, gleichgültig, ob diese daneben Salpetersäure enthalten oder nicht, nehmen beim Erwärmen weit unter ihrem Siedepunkte eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Diesen Farbenwechsel kann man beliebig oft wiederholen; er deutet kaum auf eine Lockerung der Verbindung hin, da ja diese auch bei viel höherer Temperatur große Beständigkeit zeigt, sondern läßt sich wohl eher mit der Intensitätserhöhung der Farbe von Eisenchlorid beim Erwärmen vergleichen.

6. Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkte der Schwefelsäure sehr groß, wenn die Concentration der letzteren nicht unter 1,70 Vol.-Gew. fällt. Es geht zwar beim Kochen ein

Stickstoff verloren, und zwar um so mehr, je weniger concentrirt die Säure ist; aber wenn man in der Art kocht, daß die entweichenden Dämpfe sich nicht condensiren und zurückfließen können, so findet man selbst bei Säure von 1,65 Vol.-Gew. noch Nitrosylschwefelsäure im Rückstande. Wenn aber die Dämpfe condensirt werden und zurückfließen, so tritt bei Säuren von 1,80 an und in steigendem Maße bei zunehmender Verdünnung, wo das Condensat höchst verdünnte Säure oder selbst reines Wasser ist, ein bedeutender Verlust durch Denitrirung ein.

7. Bis zu einer Concentration von 1,65 Vol.-Gew. herab ist die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu salpetriger Säure, d. h. die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure, so groß, daß die daneben vorhandene Salpetersäure, sei sie als solche zugesetzt oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure entstanden, unter Sauerstoffabgabe reducirt und zur Bildung von nitroser Schwefelsäure verwendet wird. Bei Säure von 1,71 Vol.-Gew. und stärkeren findet diese Umwandlung schon nach kurzem Kochen fast vollständig statt, bei 1,65 Vol.-Gew. nur noch unvollständig. Dies ist ein weiteres Argument gegen das Vorhandensein von Untersalpetersäure in der Lösung.

8. Unter 1,65 Vol.-Gew. ist die Nitrosylschwefelsäure schon so wenig beständig, daß z. B. aus Säure von 1,6 Vol.-Gew. etwas davon (allerdings nur wenige Procent) beim Erwärmen im Wasserbade, und das Meiste, aber nicht alles, bei kurzem Kochen fortgeht. Bei Säure von 1,5 Vol.-Gew. tritt augenblicklich schon in der Kälte theilweise Zersetzung der zugesetzten salpetrigen Säure unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd ein, aber bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade bleiben doch noch erhebliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure unzersetzt, während ein anderer Theil in Salpetersäure übergegangen ist. Beim Kochen geht erstere völlig verloren. In Folge der sehr geringen Sättigungscapacität einer Schwefelsäure von 1,5 Vol.-Gew. für Nitrosylschwefelsäure ist neben dieser in der Kälte jedenfalls schon freie salpetrige Säure anwesend. Bei noch schwächeren Säuren tritt dies natürlich in erhöhtem Maße ein; es ist jedoch wahrscheinlich, daß selbst sehr verdünnte Schwefelsäure in der Kälte ein wenig Nitrosylschwefelsäure enthalten kann, wenn reducirende Einflüsse abwesend sind.

9. Die neben der Nitrosylschwefelsäure vorhandene Salpetersäure bleibt auch in verdünnten Säuren (von 1,5 Vol.-Gew. und darunter) selbst bei längerem Kochen noch großentheils in der Flüssigkeit zurück. Wenn also die Nitrosen aus dem Gay-Lussac'schen Absorptionsthurme der Schwefelsäurefabriken durch fehlerhaften Betrieb neben salpetriger Säure auch Salpetersäure enthalten, so ist an eine vollständige Denitrirung derselben durch heißes Wasser oder Dampf, wobei man wohl nie unter 48° B. = 1,5 Vol.-Gew. geht, nicht zu denken; diese ist nur durch reducirende Agentien möglich, also im Großen durch schweflige Säure im Gloverthurm, im Kleinen durch Quecksilber im Nitrometer. Man kann in letzterem recht deutlich sehen, wie viel schwieriger und langsamer auch hier die Denitrirung erfolgt, wenn Salpetersäure zugegen ist.

10. Die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure ist so stark, daß selbst bei sehr großer gleichzeitiger Zufuhr von Luft, also von Sauerstoff, während des Einleitens von salpetriger Säure, ebenso wie desjenigen von Stickoxyd in Schwefelsäure sich keine Oxydation zu N_2O_4 oder NO_3H wahrnehmen läßt.

11. Salpetrige Säure läßt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbiren, weil dabei eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet.

12. Die violette Färbung, welche sich bei der Einwirkung reducirender Agentien auf nitrose Säure zeigt, rührt von einer Auflösung von Stickoxyd in solcher Säure her, und ist möglicherweise einer sehr unbeständigen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, welche zwischen NO und N_2O_3 steht, zuzuschreiben.

Obwohl meine Versuche mit aller Deutlichkeit erwiesen hatten (vergl. bes. Schluß 1 und 4), daß das Stickstoffperoxyd sich nicht als solches in der Schwefelsäure unter Bildung einer losen Verbindung auflöst, aus der man es durch Erwärmen wieder unverändert austreiben könnte, so ist doch diese (seither von Winkler selbst als irrthümlich erkannte) Angabe aus der chemischen Literatur nicht mehr verschwunden, und hat u. A. zu einer entschieden unrichtigen Erklärung des Verfahrens von Lasne und Benker zur Behandlung der Gay-Lussacthürme Veranlassung gegeben. Ich habe daher diese Sache nochmals untersucht (Berl. Ber. **15**, 488) und gezeigt, daß Mischungen von N_2O_4 mit selbst nicht ganz concentrirter Schwefelsäure, bis herunter zum specif. Gew. 1,65, sich quantitativ als gemischte Lösungen gleicher Molecüle von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure verhalten; daß beim anhaltenden Erhitzen im Wasserbade solche Lösungen in Säure von 1,75 nichts, solche in Säure von 1,65 sehr wenig von ihren Stickstoffverbindungen verlieren. Bei anhaltendem Sieden entweicht ein Theil der letzteren; aber eine große Menge Nitrosylschwefelsäure bleibt zurück, mehr als ursprünglich vorhanden war, indem ein Theil der Salpetersäure unter Sauerstoffverlust in solche übergeht. Die Idee einer „losen" Verbindung zwischen N_2O_4 und Schwefelsäure muß daher ganz und gar aufgegeben werden, und daraus folgt auch die Unrichtigkeit der von manchen Praktikern gehegten Meinung, daß N_2O_4 weniger leicht als N_2O_3 von Schwefelsäure aufgenommen werde, weshalb viel von der ersteren im Gay-Lussacthürme verloren gehe. Ich habe diese Meinung auch direct widerlegt, indem ich zeigte, daß Dämpfe von N_2O_4 äußerst leicht, schnell und vollständig von Schwefelsäure von 1,71 specif. Gew. absorbirt werden, wie sie im Gay-Lussacthurme angewendet wird, und daß diese (farblose) Lösung weder durch längeres Erwärmen auf 100°, noch durch längeres Durchleiten eines Luftstromes irgendwie verändert wird.

Die Spannung der salpetrigen Säure in Gegenwart von Schwefelsäure verschiedener Stärke bei verschiedener Temperatur ist zuerst von Sorel untersucht worden (Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 272). Seine Beobachtungen waren jedoch nicht zahlreich und noch dazu meist an Säuren und bei Temperaturen angestellt, welche in den Bleikammern nicht leicht vorkommen. Dieselben sind wohl vollständig überholt worden durch die von mir in derselben Zeitschr. 1891, S. 37 veröffentlichten Beobachtungen von Zaloziecki und Marchlewski, aus welchen folgende Tabellen berechnet worden sind, welche für vier verschiedene Säureconcentrationen mit einem von 1 g pro Liter aufwärts variirenden Gehalte an N_2O_3 die bei verschiedenen Temperaturen durch einen Luftstrom in einer Stunde weggeführte Menge von N_2O_3 ebenfalls in Grammen pro Liter angeben.

1. Nitrose vom specif. Gew. 1,720 (ungefähr 78 Proc. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Grammen bei einstündiger Behandlung bei:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Grammen in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	—	—	—	—	0,006
2	—	—	—	—	0,018
3	—	—	—	—	0,025
4	—	—	—	—	0,031
5	—	—	—	—	0,037
6	—	—	—	—	0,043
7	—	—	—	0,006	0,056
8	—	—	—	0,010	0,068
9	—	—	—	0,012	0,081
10	—	—	—	0,018	0,093
11	—	—	—	0,025	0,112
12	—	—	—	0,030	0,125
13	—	—	—	0,031	0,143
14	—	—	—	0,043	0,168
15	—	—	0,006	0,056	0,193
16	—	—	0,010	0,068	0,218
17	—	—	0,006	0,087	0,250
18	—	—	0,012	0,106	0,281
19	—	—	0,025	0,125	0,318
20	—	—	0,031	0,150	0,356
21	—	—	0,043	0,175	0,400
22	—	—	0,062	0,200	0,450
23	—	0,006	0,081	0,237	0,500
24	0,006	0,018	0,100	0,275	0,550
25	0,012	0,031	0,125	0,312	0,600
26	0,018	0,043	0,150	0,356	0,662
27	0,031	0,062	0,181	0,400	0,725
28	0,043	0,081	0,212	0,450	0,800
29	0,062	0,100	0,256	0,500	0,850
30	0,081	0,125	0,293	0,550	0,956
31	0,093	0,162	0,337	0,612	1,043
32	0,112	0,200	0,387	0,641	1,125
33	0,125	0,237	0,391	0,743	1,206
34	0,143	0,275	0,475	0,806	1,287
35	0,156	0,312	0,525	0,868	1,375
36	0,175	0,350	0,575	0,931	1,456
37	0,193	0,381	0,618	1,000	1,543
38	0,206	0,418	0,662	1,062	1,625
39	0,237	0,456	0,718	1,125	1,712

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
40	0,268	0,500	0,775	1,193	1,800
41	0,293	0,543	0,831	1,256	1,890
42	0,325	0,587	0,887	1,331	1,975
43	0,350	0,631	0,937	1,400	2,062
44	0,376	0,675	0,993	1,468	2,150
45	0,406	0,712	1,050	1,537	2,237
46	0,437	0,756	1,106	1,606	2,325
47	0,462	0,800	1,162	1,675	2,392
48	0,493	0,837	1,218	1,743	2,500
49	0,518	0,881	1,268	1,806	2,587
50	0,550	0,931	1,325	1,875	2,675

2. Nitrose vom specif. Gew. 1,686 (ungefähr 76 Proc. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
8	—	—	—	—	0,025
9	—	—	—	—	0,036
10	—	—	—	0,012	0,050
11	—	—	—	0,018	0,062
12	—	—	—	0,025	0,086
13	—	—	0,010	0,050	0,125
14	—	—	0,012	0,075	0,162
15	—	—	0,025	0,100	0,225
16	—	—	0,050	0,150	0,286
17	—	0,010	0,062	0,200	0,350
18	—	0,012	0,100	0,262	0,436
19	—	0,025	0,150	0,350	0,525
20	—	0,050	0,186	0,425	0,625
21	—	0,075	0,250	0,525	0,750
22	—	0,112	0,300	0,650	0,975
23	—	0,136	0,350	0,775	1,200
24	—	0,175	0,400	0,900	1,436
25	0,010	0,200	0,462	1,025	1,662
26	0,012	0,236	0,512	1,175	1,900
27	0,025	0,262	0,562	1,300	2,125
28	0,036	0,300	0,612	1,436	2,350
29	0,050	0,336	0,675	1,575	2,600

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
30	0,062	0,362	0,750	1,700	2,812
31	0,100	0,412	0,850	1,812	3,086
32	0,136	0,462	0,950	1,975	3,350
33	0,186	0,512	1,050	2,100	3,625
34	0,225	0,575	1,150	2,236	3,900
35	0,275	0,625	1,250	2,362	4,175
36	0,312	0,675	1,336	2,500	4,450
37	0,350	0,725	1,436	2,625	4,736
38	0,400	0,525	1,536	2,762	5,000
39	0,436	0,836	1,636	2,900	5,275
40	0,486	0,886	1,736	3,025	5,550
41	0,550	0,950	1,850	3,150	5,850
42	0,612	1,050	1,986	3,275	6,125
43	0,686	1,125	2,112	3,412	6,400
44	0,750	1,212	2,250	3,525	6,700
45	0,825	1,300	2,325	3,736	6,975
46	0,886	1,386	2,500	3,825	7,250
47	0,962	1,475	2,636	3,962	7,536
48	1,025	1,512	2,762	4,100	7,825
49	1,100	1,650	2,886	4,236	8,100

3. Nitrose vom specif. Gew. 1,633 (ungefähr $71^1/_2$ Proc. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	0,012	0,025	0,036	0,100	0,150
2	0,050	0,075	0,086	0,225	0,300
3	0,100	0,150	0,186	0,350	0,436
4	0,162	0,212	0,300	0,536	0,612
5	0,212	0,300	0,436	0,736	0,825
6	0,300	0,425	0,636	1,000	1,112
7	0,400	0,562	0,836	1,275	1,425
8	0,500	0,712	1,036	1,550	1,750
9	0,600	0,835	1,236	1,812	2,062
10	0,700	0,936	1,436	2,086	2,375
11	0,800	1,125	1,636	2,350	2,712
12	0,871	1,262	1,825	2,636	3,075

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
13	0,986	1,400	2,036	2,900	3,436
14	1,086	1,536	2,225	3,175	3,800
15	1,186	1,675	2,412	3,450	4,162
16	1,275	1,800	2,612	3,725	4,512
17	1,375	1,936	2,786	4,000	4,886
18	1,475	2,036	2,975	4,262	5,236
19	1,562	2,250	3,186	4,550	5,600
20	1,662	2,412	3,400	4,850	5,986
21	1,812	2,612	3,650	5,162	6,400
22	1,975	2,812	3,912	5,512	6,862
23	2,186	3,062	4,250	5,912	7,425
24	2,436	3,336	4,612	6,350	8,036
25	2,700	3,636	5,000	6,800	8,662
26	3,000	3,950	5,412	7,300	9,362
27	3,312	4,300	5,850	7,812	10,150
28	3,662	4,636	6,325	8,400	11,000
29	4,025	5,012	6,812	9,025	11,986
30	4,412	5,412	7,350	9,675	13,125
31	4,800	5,836	7,950	10,386	14,500
32	5,236	6,325	8,575	11,175	16,362

4. Nitrose vom specif. Gew. 1,60 (ungefähr 69 Proc. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	0,050	0,086	0,175	0,336	0,412
2	0,100	0,236	0,436	0,725	0,912
3	0,325	0,525	0,775	1,150	1,500
4	0,562	0,836	1,250	1,910	2,100
5	0,812	1,150	1,500	2,120	2,700
6	1,050	1,450	1,900	2,500	3,350
7	1,286	1,800	2,350	3,100	4,112
8	1,512	2,150	2,800	3,725	4,900
9	1,750	2,425	3,250	4,336	5,686
10	1,975	2,812	3,712	4,900	6,475
11	2,250	3,162	4,436	5,625	7,300
12	2,512	3,536	4,675	6,325	8,125

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
13	2,786	3,936	5,150	7,012	8,962
14	3,065	4,250	5,650	7,700	9,750
15	3,360	4,612	6,125	8,400	10,625
16	3,600	4,975	6,612	9,125	11,462
17	3,862	5,350	7,100	9,525	12,250
18	4,150	5,712	7,600	10,462	13,136
19	4,425	6,075	8,086	11,350	13,975
20	4,700	6,425	8,562	11,850	14,800

Das Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu reducirenden Stoffen ist von größter Bedeutung, sowohl für den Kammerproceß im Allgemeinen, als auch für die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen am Schlusse des Systems. Der wichtigste der in Betracht kommenden Stoffe ist die schweflige Säure, deren Wirkung durch folgende Gleichung verdeutlicht wird:



$$2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO;$$

d. h. sie bildet mit der Nitrosylschwefelsäure Schwefelsäure und Stickoxyd. Dies ist die Hauptwirkung des Gloverthurmes, wie wir später sehen werden, und sie muß auch in den Kammern selbst, vor Allem in deren erstem Theile, vor sich gehen.

Sorel (a. a. O.) hat gezeigt, daß bei Einwirkung eines Gemisches von SO_2 und O auf nitrose Schwefelsäure und NO entweder eine Reduction der Salpetrigsäure zu NO, oder eine Oxydation von NO zu N_2O_3 (in Form von SO_5NH) eintreten kann, je nach Abänderungen in den folgenden Bedingungen: Temperatur, Verdünnung der Säure, Verhältniß zwischen SO_2 und O, Procentgehalt an NO. Die äußersten Fälle sind schon längst gut bekannt; eine Reduction tritt ein bei hohen Temperaturen, Mangel an Sauerstoff und Ueberschuß von Wasser; eine Oxydation bei Ueberschuß an Sauerstoff, concentrirter Säure und niedrigen Temperaturen. Für die dazwischen liegenden Fälle hat Sorel einige besondere Versuche angestellt, aus denen sich ergab, daß bei identischen Mischungen eine Steigerung der Temperatur von 70 auf 80° genügte, um die Oxydation in Reduction zu verwandeln. Bei gleichen Temperaturen trat eine Reduction ein, wenn das Gasgemenge 31 Proc. SO_2, 10 Proc. O, 59 Proc. N enthielt, aber eine Oxydation mit 21 Proc. SO_2, 12,1 Proc. O, 66,9 Proc. N ꝛc. Die Reaction von SO_2 auf nitrose Schwefelsäure ist durchaus nicht so einfach, als man früher annahm. Wenn die Säure die Concentration 1,630 übersteigt, so reducirt das SO_2 das N_2O_3 nicht zu NO, sondern bildet mit N_2O_3 und Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, so lange Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden ist und die Atmosphäre mehr N_2O_3 enthält, als der Tension der betreffenden Säure bei der speciellen Temperatur entspricht (vergl. oben).

Anderenfalls tritt eine Reduction zu NO ein. Säuren unter 1,600 specif. Gew. können unter gleichen Bedingungen noch N_2O_3 fixiren, aber nur bei verhältnißmäßig niedrigen Temperaturen; bei höheren Temperaturen tritt selbst bei Ueberschuß an O und N_2O_3 eine Reduction ein.

Ein anderes reducirendes Agens, dessen Wirkung früher übersehen worden ist, ist der Kohlenstoff, in Form des zur Füllung des Gay-Lussacthurmes verwendeten Koks. Ich habe gezeigt (Chem. Ind. 1885, S. 2), daß Koks eine sehr stark reducirende Wirkung auf in der Schwefelsäure gelöste Salpetersäure ausübt, was zum großen Theile die Thatsache erklärt, daß die „Nitrose" von den Gay-Lussacthürmen nie, außer unter ganz exceptionellen Umständen, Salpetersäure zeigt, selbst wenn in den Austrittsgasen N_2O_4 in erheblichen Mengen vorgekommen war. Aber die Reduction geht noch weiter; sogar die N_2O_3 (als Nitrosylschwefelsäure) kann durch den Koks zu niedrigeren Stickstoffoxyden reducirt werden und auf diesem Wege verloren gehen. Dies ist in meinem Laboratorium bestimmt nachgewiesen worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 195), und da diese Sache von Wichtigkeit ist, so mögen hier die Ergebnisse tabellarisch angeführt werden:

Material	Temperatur Grad	Zeit (Stunden)	Ursprünglicher Gehalt in g N_2O_3 im Liter	Abnahme	
				in g N_2O_3 im Liter	in Proc. des N_2O_3-Gehaltes
1. Nitrose vom specifischen Gewicht 1,8375					
Gaskoks, Stücke	15	24	18,93	0,330	1,71
„ „	14	2	18,92	0,539	2,86
„ „	70	2	19,30	0,742	3,84
Schmelzkoks, Stücke	15	24	19,30	0,285	1,48
„ „	40	2	18,92	0,362	1,91
„ „	70	2	19,30	0,452	2,34
Gaskoks, Pulver	15	24	19,30	0,790	4,09
„ „	40	2	18,92	0,858	4,54
„ „	70	2	16,22	0,903	5,57
„ „	100	2	16,22	4,611	28,43
Schmelzkoks, Pulver	15	24	19,30	0,379	1,96
„ „	40	2	18,92	0,451	2,38
„ „	70	2	16,22	0,527	3,25
„ „	100	2	16,22	2,770	17,08
2. Nitrose vom specifischen Gewicht 1,725					
Gaskoks, Pulver	15	24	19,50	0,386	1,98
„ „	40	2	19,50	0,574	2,94
„ „	70	2	19,50	0,891	4,57
„ „	100	2	19,50	3,410	17,49

Wir können hieraus folgende Schlüsse ziehen. Koks wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend, d. h. zerstörend auf Nitrose ein, wobei Kohlensäure und Stickoxyd, möglicherweise auch andere Gase entstehen. Diese Wirkung steigert sich sowohl mit der Temperatur, als auch mit der Vergrößerung der Berührungsfläche und ist, wie zu erwarten, bei dem weicheren Gaskoks stärker als bei dem harten Schmelzkoks. Bei 40°, also einer im Gay-Lussacthurm wenigstens im Sommer leicht vorkommenden Temperatur, kann sich der Gehalt der Nitrose an N_2O_3 bei zweistündiger Berührung mit Koks schon um 2,4 bis 4,5 Proc. reduciren. Eine sehr starke Wirkung (bis 28 Proc. Reduction) tritt allerdings erst bei Temperaturen über 70° ein, wie sie im Gay-Lussacthurm wohl nie, aber doch im oberen Theile des Gloverthurms vorkommen können. Die Einwirkung ist stärker bei Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in ganz concentrirter, als bei solchen in mäßig concentrirter Schwefelsäure.

Man sollte demnach im Gloverthurm keinesfalls, besser auch im Gay-Lussacthurm keine Koksfüllung anwenden (vergl. 8. Capitel).

Analyse der Schwefelsäure.

Qualitativ wird die Schwefelsäure immer am sichersten dadurch erkannt, daß sie, sowohl im freien Zustande als in den Lösungen ihrer Salze, selbst bei sehr großer Verdünnung mit Chlorbarium einen weißen Niederschlag von Bariumsulfat giebt, welcher sich bei irgend größeren Quantitäten bald als schweres Pulver zu Boden setzt, aber bei außerordentlich großer Verdünnung der Flüssigkeit manchmal erst nach einiger Zeit als Trübung derselben auftritt. Das Bariumsulfat ist so gut wie unlöslich in Wasser, Salzlösungen und freien verdünnten Säuren; in concentrirten Säuren ist es einigermaßen löslich, namentlich beim Erhitzen, auch in concentrirter Schwefelsäure selbst und in Lösungen von Eisenchlorid. Andererseits kann bei großer Concentration einer schwefelsäurefreien Flüssigkeit, wenn dieselbe viel Salzsäure und namentlich Salpetersäure enthält, durch Zusatz von Chlorbarium ein Niederschlag von Chlorbarium selbst oder von Bariumnitrat entstehen, welcher sich jedoch von Bariumsulfat schon durch sein krystallinisches Aussehen und noch mehr dadurch unterscheidet, daß er beim Verdünnen der Flüssigkeit sofort verschwindet; vom Bariumseleniat ist der Niederschlag von Bariumsulfat durch die Löslichkeit des ersteren in concentrirter Salzsäure beim Kochen und sein Verhalten vor dem Löthrohre zu unterscheiden. Diese Reaction weist die Schwefelsäure sowohl im freien Zustande als in ihren löslichen Salzen nach. Um Schwefelsäure im freien Zustande neben sauer reagirenden Sulfaten zu erkennen, kann man entweder den Umstand benutzen, daß die freie Säure in Weingeist löslich, die Sulfate jedoch darin sämmtlich unlöslich sind, und somit in dem weingeistigen Auszuge der Substanz die Reaction mit Chlorbarium vornehmen, oder man benutzt die verkohlenden Eigenschaften der concentrirten Schwefelsäure, indem man die Lösung mit sehr wenig Rohrzucker in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade eindampft und beobachtet, ob eine Schwärzung des Zuckers stattfindet. Jedoch tritt diese Reaction auch bei solchen Salzen der Schwefelsäure ein, welche sehr schwache Basen (Aluminium, Eisen als Ferri-

cum 2c.) enthalten; auch von Salzsäure oder Salpetersäure kann man dadurch Schwefelsäure nicht mit Sicherheit unterscheiden, wohl aber von Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure 2c., in denen man auf diese Weise den geringsten Schwefelsäuregehalt nachweisen kann. Am besten reagirt man auf freie Schwefelsäure (wie überhaupt auf freie starke Säuren) mit gewissen Azofarbstoffen, z. B. Methylorange 2c.; diese werden durch Metallsalze nicht verändert, wohl aber sofort durch die geringste Menge freier starker Säuren.

In unlöslichen Sulfaten erkennt man die Schwefelsäure nach ihrer Aufschließung durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien, oder durch Kochen mit concentrirten Lösungen derselben, und darauf folgendes Filtriren der gebildeten Alkalisulfatlösung von den unlöslichen Carbonaten. Oder mit dem Löthrohre auf Kohle durch Bildung von Schwefelnatrium, nach bekannten Methoden.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure findet für technische Zwecke wohl ausnahmslos durch maßanalytische Methoden oder durch das Aräometer statt. In beiden Fällen werden natürlich Verunreinigungen mit anderen Substanzen störend wirken, können aber für technische Zwecke fast immer vernachlässigt werden. Die aräometrische Bestimmung der Schwefelsäure ist oben (S. 106 ff.) ausführlich besprochen worden, und soll hier nur noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, daß man bei Anwendung des Aräometers die Temperatur durchaus nicht vernachlässigen darf.

Die volumetrische Bestimmung der freien Schwefelsäure geschieht gewöhnlich durch eine Normallösung von Kali, Natron oder Ammoniak. Je nach der gewünschten Schärfe der Bestimmung nimmt man eine eigentliche Normallösung (d. h. eine solche, welche im Liter ein Aequivalent in Gramm ausgedrückt enthält), oder eine halbe oder Zehntel-Normallösung 2c. Von manchen wird das Ammoniak vorgezogen, weil es nur wenig Kohlensäure anzieht, welche die Reaction mit Lackmus weniger scharf macht; doch spricht dagegen der Umstand, daß, wie es schon der Geruch ergiebt, diese Lösung sich durch Abdunsten von Ammoniak verändert. Quantitativ macht dies allerdings bei verdünnten Lösungen (man sollte nie über Halbnormal-Ammoniak gehen) und in verschlossenen Flaschen nur sehr wenig aus; für scharfe Bestimmungen wird man es doch nicht gern nehmen. Mohr zieht dem handlicheren, reineren und billigeren Aetznatron das Aetzkali vor, weil das erstere den Büretten Risse beibringe. Ich kann dies allerdings aus der Erfahrung bestätigen, muß aber hinzufügen, daß ich eine solche beinahe von oben bis unten gerissene Bürette noch zwölf Jahre nachher ohne allen Nachtheil unaufhörlich mit Aetznatronlösung gebraucht habe. Bei Anwendung von Methylorange als Indicator kann man sehr wohl statt Aetznatron eine halbnormale oder schwächere Lösung von reinem Natriumcarbonat verwenden; über halbnormal darf man diese Lösung nicht machen, weil sonst störende Auswitterungen an den Büretten stattfinden (s. u.).

Als Indicator wurde früher fast allgemein Lackmustinctur benutzt, welche man sich selbst durch Digestion von käuflichem Lackmus mit dem sechsfachen Gewicht Wasser bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur, klares Abgießen und schließliches Filtriren der Lösung bereitet; zuweilen setzt man auch etwas Weingeist zu. Um scharfe Resultate zu erhalten, muß man die gewöhnlich zu

stark alkalische Lackmustinctur neutral machen, indem man sie in zwei Hälften theilt, und eine Hälfte wiederholt mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe umrührt, bis ihre Farbe durch Violett in reines Roth eben übergegangen ist; man setzt dann die andere Hälfte zu und die violettblaue Mischung soll dann so empfindlich sein, daß eine dadurch ziemlich stark gefärbte Quantität reinen Wassers durch die geringste Spur von Säure deutlich roth, durch eine Spur von Alkali deutlich blau gefärbt wird. Die Lackmustinctur zersetzt sich beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen, und muß daher in einem nur lose bedeckten Gefäße aufbewahrt werden. Besser als gewöhnliche Lackmustinctur ist das neuerdings käuflich zu habende Azolitmin, das den Lackmusfarbstoff im gereinigten Zustande vorstellt.

Bei künstlicher Beleuchtung kann man mit Lackmustinctur nicht gut arbeiten; das Roth erscheint fast wasserhell, das Blau dunkelviolett, aber der Uebergang aus dem Weinrothen in das Purpurne u. s. w. ist nicht mit Sicherheit zu sehen. Man kann sich durch monochromatisches Licht helfen; wenn man die Beleuchtungsflamme mit Kochsalz gelb färbt, so erscheint das Roth wasserhell, das Blau tiefschwarz und der Uebergang ist noch schärfer als bei Tageslicht wahrzunehmen.

Lackmus hat außerdem den Nachtheil, daß es auch gegenüber allen schwachen Säuren empfindlich ist und durch Schwefelwasserstoff zerstört wird. Wenn man daher kohlensaure Salze titriren will, so muß man dies bei der Siedhitze thun und das Sieden längere Zeit fortsetzen. Bei Gegenwart von Sulfiden muß man einen Ueberschuß von Säure zusetzen, allen H_2S durch längeres Sieden austreiben, erst dann die Lackmuslösung zusetzen und den Versuch durch Rücktitriren beendigen. Dies macht die Anwendung des Lackmus in der Alkalimetrie sehr unbequem; ja es wird durch die Nothwendigkeit des anhaltenden Siedens ein wirklicher Irrthum eingeführt, wenn man dies in Glasgefäßen thut, welche dabei stets etwas Alkali abgeben. In der Acidimetrie ist dieser Uebelstand weniger fühlbar; aber nur dann, wenn das Normalalkali vollkommen frei von Kohlensäure gehalten wird, was in der täglichen Praxis einer Sodafabrik nicht leicht ist.

Keiner der bei Lackmus angeführten Uebelstände zeigt sich bei dem zuerst von dem Verfasser eingeführten Indicator[1]), dem Sulfobenzol-azo-dimethylanilin, welches zuerst im Handel als Poirrier's Orange III oder Helianthin bekannt war, während es neuerdings wohl am besten unter dem vom Verfasser vorgeschlagenen Namen „Methylorange" bekannt ist. Es ist von allen Chemikalienhandlungen zu beziehen, ist aber auch leicht im Laboratorium herzustellen, indem man eine Lösung von 173 g Sulfanilsäure in 15 Liter Wasser mit 120 g starker Salzsäure versetzt, eine Lösung von 70 g reinem Natriumnitrit in circa 1 Liter Wasser langsam, unter Abkühlung, einlaufen läßt und dann 121 g Dimethylanilin hineinrührt. Die freie Farbsäure schlägt sich nieder und wird am

[1]) Manchenorts wird die Einführung des Methylorange als Indicator irrigerweise W. v. Miller zugeschrieben. Dieser Forscher hatte vielmehr einen anderen Farbstoff, das „Tropäolin OO" vorgeschlagen, welches dem Methylorange an Brauchbarkeit für obigen Zweck weit nachsteht und wohl wenig mehr gebraucht wird. Indem andere Chemiker übersahen, daß es noch andere „Tropäoline" von ganz anderer Beschaffenheit giebt, ist viel Verwirrung entstanden.

besten in ihr Natronsalz, $(SO_3Na)C_6H_4-N_2-C_6H_4N(CH_3)_2$, verwandelt Diese Substanz wird in Wasser aufgelöst und eine sehr kleine Menge davon für jede Titrirung angewendet. Am besten bewahrt man die Lösung in einer Flasche auf, durch deren Kork ein unten fein ausgezogenes Glasrohr geht, welches als Pipette zur Abgabe von einem oder mehr Tropfen dient. Die Farbe des Methylorange ist orange in neutralen oder alkalischen Lösungen, aber nur schwach gelb bei großer Verdünnung, und man soll nicht mehr davon der zu titrirenden Lösung zusetzen, als hinreicht, um sie eben merklich gelblich zu färben. In diesem Falle verursacht der kleinste Ueberschuß einer starken Säure einen scharfen Uebergang nach Roth, ebenso empfindlich, wie bei jedem anderen Indicator. Aber wenn man zu viel von der Indicatorlösung zugesetzt hat, so daß die Farbe der Lösung orange ist, so ist der Uebergang nach Roth (in diesem Falle Purpurroth) nur ein allmäliger, und daher unbrauchbar. Man muß daher bei Methylorange die bestimmte Regel beobachten, immer so wenig als möglich davon anzuwenden; auch soll man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten. Dies wird ermöglicht durch den Umstand, daß Methylorange von den schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure ꝛc. nicht verändert wird; und zwar ist dies eine seiner werthvollsten Eigenschaften, da die Mühe und der Zeitverlust des längeren Kochens der Flüssigkeiten, sowie auch der hierbei durch die Verwendung von Glasgefäßen verursachte Irrthum ganz fortfallen. Sowohl Na_2CO_3 als $NaHCO_3$ kann man damit direct in der Kälte austitriren, genau wie NaOH, wobei sämmtliches Natron angezeigt wird. Schweflige Säure verhält sich in der schon S. 96 erwähnten Weise, d. h. die Verbindung Na_2SO_3 ist gegen Methylorange alkalisch, $NaHSO_3$ aber neutral. Oxalsäure und die anderen starken organischen Säuren stellen sich zwischen Schwefligsäure und die starken Mineralsäuren; man kann damit keine scharfen Resultate erhalten, und daher kann man Oxalsäure bei Anwendung von Methylorange nicht als Normalsäure verwenden. Andererseits verhält sich Ammoniak, welches man bekanntlich nicht mit Phenolphtaleïn titriren kann, gegenüber Methylorange ebenso normal wie Kali und Natron. Die normalen Sulfate und Eisenoxyde, Thonerde u. s. w., welche mit Lackmus sauer reagiren, sind gegen Methylorange neutral, so daß man mit letzterem Indicator die zugleich vorhandene freie Säure titriren kann.

Methylorange wird durch salpetrige Säure zerstört; bei größerem Gehalte daran kann man also Schwefelsäure nicht direct damit titriren. Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels, auch Kammersäure, enthält kaum jemals so viel salpetrige Säure, daß diese störend einwirken könnte. Aber selbst bei Gegenwart von ganz bedeutenden Mengen von salpetriger Säure, wie z. B. in der „Nitrose“ oder in rauchender Salpetersäure, kann man (wie ich zuerst aus einer Mittheilung von Herrn Dr. Lang in Griesheim erfahren und selbst bestätigt habe) vollkommen gut mit Methylorange arbeiten, wenn man den Indicator erst kurz vor vollständiger Sättigung zusetzt und dann schnell austitrirt; oder wenn man zuerst mit dem Alkali übersättigt, dann Methylorange zusetzt und zurücktitrirt.

Die salpetrige Säure wirkt auf Methylorange wie eine starke Mineralsäure ein, und wird also vollständig gesättigt, ehe der Farbenumschlag aus Roth in Hellgelb eintritt, wenn man nicht Zeit zur Zerstörung des Farbstoffes läßt.

Freie Schwefelsäure (einschließlich der neben Sulfaten vorkommenden) wird bestimmt, indem man einen Tropfen Methylorangelösung zusetzt, welche eine nelkenrothe Farbe hervorruft, und dann Normalnatron zusetzt, bis die Farbe in Hellgelb umgeschlagen ist. Am besten controlirt man dies, indem man durch Zusatz eines Tropfens Normalsäure auf Roth zurückgeht.

Der Titer der Normalalkalilösung selbst wird am besten mit einer Normalsäure gestellt (Schwefelsäure oder Salzsäure), und diese selbst ihrerseits wird wiederum am bequemsten durch schwach geglühtes, chemisch reines Natriumcarbonat geprüft, das man sich unschwer verschaffen oder selbst bereiten kann, z. B. durch Auswaschen und Glühen von Natriumbicarbonat, das übrigens häufig schon chemisch rein in den Apotheken rc. vorkommt. Starkes Glühen ist allerdings zu vermeiden, da sich dann ein wenig Aetznatron bilden kann; doch ist der dadurch allenfalls entstehende Fehler meist ganz unmerklich, wenn nicht übertrieben stark und lange geglüht worden ist. Wenn eine als chemisch rein gekaufte Soda sich ohne allen Rückstand löst, und durch die gewöhnlichen Reagentien kein Chlor und keine Schwefelsäure, oder nur unwägbare Spuren davon, erkennen läßt, so kann man sie nach mäßigem Glühen sofort zur Titerstellung der Normalsäure benutzen. Bei Anwendung von Methylorange als Indicator wird man aber diesen Umweg ersparen und die reine Soda selbst als Normallösung, nämlich 53 g im Liter, für genauere Bestimmungen in größerer Verdünnung anwenden. Letzteres empfiehlt sich namentlich auch deshalb, weil bei eigentlicher Normal-Natriumcarbonatlösung gern Ausblühungen an den Bürettenspitzen u. dergl. vorkommen, was schon bei $^1/_2$ Normallösung kaum, bei $^1/_5$ Normallösung gar nicht (außer nach langem Stehen) eintritt.

Obwohl dies für die Alkalimetrie wichtiger als für die Acidimetrie ist, wollen wir doch hier auch die Normalsäure abhandeln. Als solche brauchen sehr viele Fabrikschemiker Schwefelsäure. Wir aber ziehen Salzsäure vor, sowohl weil man diese auch zur Titrirung von alkalischen Erden benutzen kann, als auch und vor Allem, weil man dabei den Titer auf zwei ganz verschiedenen Wegen bestimmen kann, volumetrisch mit reinem Natriumcarbonat und gewichtsanalytisch mit Silbernitrat, eine weitaus genauere Methode als die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbarium. Die von Mohr so warm empfohlene und daher von vielen Chemikern angewendete Oxalsäure hat große Nachtheile. Es ist äußerst schwierig, sie in vollkommen reinem und trockenem Zustande herzustellen, ohne etwas von dem Krystallwasser zu verlieren; sie ist in schwächeren Lösungen nicht haltbar, und sie gestattet nicht die Anwendung von Methylorange. Dagegen ist Oxalsäure für andere Zwecke als die der Alkalimetrie sehr nützlich, nämlich zur Analyse des Weldonschlamms, zur Bestimmung von Aetzkalk in Gegenwart von Calciumcarbonat. Sie ist daher in einer Sodafabrik allerdings unentbehrlich; aber für die Acidimetrie und Alkalimetrie sind ihr Schwefelsäure und besonders Salzsäure weit vorzuziehen. Auch Salpetersäure könnte man anwenden; sie hat vor den genannten Säuren den Vorzug, daß man nach Neutralisirung mit derselben in derselben Flüssigkeit das Chlor durch Silbernitrat bestimmen kann, wie es bei der Analyse der Soda noch näher erklärt werden wird; man findet aber, daß bei ihrem Gebrauche die metallenen

Quetschhähne sehr leiden; man muß also andere Formen derselben oder Glashahnbüretten anwenden.

Da man in einem Laboratorium doch sehr häufig die Controle von Normalsäuren vorzunehmen hat, so empfiehlt es sich, auch wenn man nicht eine solche Lösung ohnehin als Normalalkali zur Titrirung mit Methylorange gebraucht, gleich 26,5 g geglühten reinen Natriumcarbonats abzuwägen, zu einem Liter Flüssigkeit aufzulösen, diese Lösung in einer Flasche mit Glasstopfen aufzubewahren und von der Flüssigkeit für jede Titrirung, je nach Bedarf, 10, 20 oder 50 ccm mit einer Pipette zu entnehmen, nachdem man die Flasche vorher geschüttelt hat, um etwa nach den oberen Wänden abgedunstetes Wasser wieder aufzunehmen. Für wirklich genaue Bestimmungen ist es doch besser, jede Portion Natriumcarbonat gleich nach dem Glühen und Erkalten aus dem Platintiegel in das Becherglas abzuwägen, da man nie so genau messen als wägen kann, schon darum, weil die Meßapparate höchst selten ganz genau mit einander stimmen. Es ist trotz der dadurch verursachten Mühe unbedingt nothwendig, daß man einmal die Pipetten mit den Meßkolben aller Größen vergleiche, um sich zu überzeugen, daß die ersteren wirklich genau in den letzteren aufgehen; daß man zweitens die Büretten genau calibrirt, wobei man sehr häufig finden wird, daß die oberen Theile von den mittleren und unteren um mehrere Procente divergiren, also einen entsprechenden Fehler erzeugen, und natürlich auch den Vergleich zwischen den Büretten und anderen Meßgefäßen wieder anzustellen; und drittens, daß man die Maße der Büretten, Pipetten ꝛc. mit den durch die Wage gefundenen Gewichten destillirten Wassers vergleiche. Man wird sich wundern, welche Abweichungen von der Wirklichkeit selbst Apparate aus renommirten Handlungen dabei zeigen; Abweichungen, welche grobe Fehler in den Analysen verursachen und zu unangenehmen Irrthümern und Streitigkeiten mit anderen Analytikern Veranlassung geben können. Amtliche Aichung dieser Apparate würde viel Mühe ersparen. Neuerdings bekommt man in manchen Handlungen als richtig garantirte „Normalbüretten“, Pipetten und Literkolben (z. B. von Dr. Robert Müncke in Berlin). Auch die Gewichte wird man lieber selbst justiren, und dies von Zeit zu Zeit wiederholen oder von einem zuverlässigen Mechaniker wiederholen lassen.

Die Normalsäure wird nun nach Aequivalenten gestellt, nicht nach Molecülen, d. h. wenn es Schwefelsäure oder krystallisirte Oxalsäure ist, so wird sie $1/2$ mal das Moleculargewicht derselben in Grammen enthalten, also 49 resp. 63 g, weil diese Säuren zweiwerthig sind, dagegen von Salzsäure oder Salpetersäure, welche einwerthig sind, das ganze Moleculargewicht, also 36,46 g HCl oder 63 g NO_3H. Man probirt erst nach vorläufiger, nicht ganz ausreichender Verdünnung der Säure, wie viel Cubikcentimeter davon zur Neutralisirung einer bestimmten Menge Natriumcarbonat nöthig sind, berechnet danach, wie viel Wasser man zusetzen muß, um genaue richtige Normalsäure zu erhalten, und überzeugt sich nach geschehener Mischung durch nochmaliges, wiederholtes Titriren mit Natriumcarbonat von ihrer Richtigkeit. Man nehme dabei nicht weniger als 2 oder 3 g Natriumcarbonat; wenn man eine Halb-Normallösung des letzteren anwendet (= 26,5 g im Liter), so nehme man z. B. je 100 ccm davon, welche

dann genau 50 ccm der Normalsäure sättigen sollen. Will man durchaus mit Lackmus operiren, so setzt man zu der alkalischen Lösung einige Tropfen neutrale Lackmustinctur bis zur deutlichen Bläuung, dann so viel Säure, bis ein starkes Brausen eintritt, und erhitzt dann zum Kochen; darauf setzt man zu der heißen Flüssigkeit allmälig mehr Säure, so lange, bis die blaue Farbe durch das Violett und Rothviolett der Kohlensäurefärbung in das Hellroth der Schwefelsäurefärbung übergegangen ist. Die durch den Säurezusatz abgekühlte Flüssigkeit muß immer wieder erhitzt werden; man findet oft, daß nach minutenlangem Kochen die schon anscheinend rothe Flüssigkeit wieder violett und dann blau wird. Wenn man mit ganz kochenden Flüssigkeiten arbeitet, so kann man über den Punkt, wo das reine Roth eintritt, auch nicht um einen Tropfen in Zweifel sein. Man muß aber durchaus in einer Porcellanschale, nicht in einem Becherglase arbeiten. Alle diese Umständlichkeiten erspart man bei Anwendung von Methylorange als Indicator und kalter Titrirung.

Wenn man nun einmal eine ganz richtige Normalsäure hat, so stellt man sich aus ihr mit aller Leichtigkeit das Normalalkali dar, also Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge, oder auch Natriumcarbonat (s. oben S. 150), und braucht dann diese zur acidimetrischen Prüfung der Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure muß dafür natürlich vorher in gewöhnlicher Weise verdünnt werden, um die zu heftige Reaction zu vermeiden. Für irgend genauere Bestimmungen sollte man die zu analysirende Säure nie abmessen, sondern immer abwägen, am besten mittelst der Hahnpipette, Fig. 7, S. 65.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten ist schon S. 43 ff. beschrieben worden, wo es sich um die Analyse der Pyrite handelte.

Die Analyse von rauchendem Vitriolöl (Anhydrid) wird in dem dieses behandelnden Capitel beschrieben werden.

Die Verunreinigungen der Schwefelsäure werden auf folgende Weise qualitativ erkannt. Ein Rückstand beim Abdampfen der Schwefelsäure im Platintiegel kann enthalten: Sulfate der Alkalien (selten Kali, öfters Natron), des Kalks, des Aluminiums, des Eisens, des Bleies; selten kommen Kupfer, Zink oder andere Metalle in nachweisbarer Menge vor. Ammoniumsulfat ist einmal darin in erheblicher Menge gefunden worden (Gintl, Chem. Ztg. 1879, S. 653); doch kann dies nur auf einem ganz ausnahmsweisen Zufalle beruhen, da Ammoniak viel werthvoller als Schwefelsäure ist. Man prüft auf die einzelnen Substanzen nach den gewöhnlichen analytischen Methoden; das Eisen wird sich schon durch die Färbung des Rückstandes nach dem Glühen verrathen, und kann übrigens in der Säure selbst, ohne Abdampfen, durch die gewöhnlichen Reagentien, wie Ferrocyankalium, Rhodankalium u. s. w., nachgewiesen werden. Blei zeigt sich oft schon beim Verdünnen concentrirter Schwefelsäure mit Wasser als weißer Niederschlag von Sulfat; ferner durch Zusatz von einem bis zwei Tropfen Salzsäure, wobei sich weiße Wolken bilden, welche durch mehr Salzsäure oder beim Erhitzen verschwinden, sicherer durch Versetzen (auch verdünnter) Säure mit dem drei- bis vierfachen Volum starken Alkohols. Der Niederschlag ist natürlich weiter zu prüfen, z. B. durch Reduction auf Kohle vor dem Löth-

rohre zu metallischem Blei, durch Befeuchten mit Schwefelammonium, welches es schwärzt u. s. w.

Selen findet man am besten durch Zusatz von Ferrosulfat- oder Eisenchlorürlösung; am Berührungspunkte zeigt sich ein rother Ring oder Wolke, welche beim Stehen oder Erhitzen zunimmt, und schließlich ist die ganze Flüssigkeit mit rothem Selen angefüllt, während der durch Stickoxyd verursachte Ring beim Erhitzen verschwindet. Die oft auftretende stark rothe Färbung der in der Fabrikation erhaltenen Schwefelsäure ist meist auf einen, quantitativ gar nicht bestimmbaren Gehalt an Selen zurückzuführen. Diese rothe Färbung tritt nur auf, wenn eine vollständig denitrirte, eher SO_2 haltige Säure vorliegt, und kann als gutes Anzeichen dafür benutzt werden.

Arsen wird erkannt durch Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung; sicherer durch die Reinsch'sche Probe: Verdünnen mit gleichen Maßtheilen Wasser und reiner Salzsäure und Eintauchen von blankem Kupferblech, welches sich nach gelindem Erwärmen mit einem fest anhaftenden schiefergrauen Ueberzuge beschlägt, der nach Lippert eine Verbindung von Kupfer mit Arsen, Cu_5As_2, ist. Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, tritt die Reaction erst nach längerem Erwärmen ein. Ferner durch den allbekannten Marsh'schen Apparat, in welchem durch reines Zink und Wasser das Arsen als Arsenwasserstoffgas entwickelt und durch Reduction im glühenden Rohr oder durch das Anzünden des Gases und das Absetzen von Flecken auf in die Flamme gehaltenen Porcellanscherben nachgewiesen wird. Bei der Schwierigkeit, sich völlig arsenfreies Zink zu verschaffen, empfiehlt es sich, statt des Zinkes Aluminiumblech anzuwenden. Es kann arsenige Säure neben Arsensäure vorhanden sein, was man durch Neutralisation mit Ammoniak und Fällung mit Magnesiamischung ermitteln kann; der Niederschlag, wenn ein solcher vorhanden ist, muß die Arsensäure, das Filtrat die arsenige Säure enthalten. Die Marsh'sche Reaction wird übrigens sowohl durch die Gegenwart von schwefliger Säure als von salpetriger, Salpetersäure ꝛc. gestört.

Selmi (Gazz. chim. **10**, 40) behauptet, daß Arsen in einer Säure, welche keine Reaction nach Marsh giebt, entdeckt werden kann, wenn man zu 1000 g derselben 300 g Wasser und etwas Chlorblei giebt, destillirt und die ersten Antheile des Destillats mit Schwefelwasserstoff prüft.

Von flüchtigen Substanzen kann die Schwefelsäure enthalten: Salzsäure (durch Kochsalzgehalt des Salpeters), nachzuweisen nach Verdünnung der Schwefelsäure durch Silbernitrat (Silbersulfat ist auch sehr schwer löslich); Flußsäure, nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, welche mit einer wachsüberzogenen und darin eingeritzte Figuren enthaltenden Glasplatte bedeckt ist; Schweflige Säure, wird erkannt durch Entfärbung einer schwach gebläuten Jodstärkelösung, oder in sehr scharfer Weise durch Reduction mit Zink oder Aluminium zu Schwefelwasserstoff, den man seinerseits durch die Bräunung von Bleipapier oder durch die purpurrothe Färbung einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium erkennt. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind in technischer Schwefelsäure fast immer vorhanden. Am einfachsten und bei sorgfältiger Ausführung fast so genau wie durch irgend eine andere Probe werden sie erkannt, entweder durch Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indig-

solution beim Erwärmen, oder indem man auf die in einem Proberohre enthaltene Schwefelsäure eine Lösung von Eisenvitriol vorsichtig aufgießt, so daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Bei Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure oder der höheren Stickoxyde wird schon ein brauner Ring an der Berührungsstelle entstehen, bei größerem Gehalte daran färbt sich die Eisenvitriollösung dunkelschwarz, nach einiger Zeit aber entfärbt sie sich wieder, namentlich wenn sie durch die Reaction warm geworden ist. (Auch Selen giebt mit Eisenvitriol einen ähnlichen rothen Ring wie Spuren von Säuren des Stickstoffs, aber statt daß die Färbung allmälig verschwindet, bleibt sie und verwandelt sich beim längeren Stehen in einen rothen Niederschlag am Boden des Proberohres.) Die salpetrige und Untersalpetersäure werden auch an der Bläuung von jodkaliumhaltigem Stärkekleister erkannt. Wohl das schärfste aller Reagentien auf Salpetersäure u. s. w. ist das Diphenylamin. Man verwendet dieses am besten in einer Lösung von 0,5 g in 100 ccm concentrirter, mit etwa 20 ccm Wasser versetzter Schwefelsäure. Man gießt einige Cubikcentimeter dieser Lösung in ein Probirrohr oder Kelchglas und gießt die zu prüfende Lösung sorgfältig oben darauf, so daß nur allmälige Mischung stattfindet. Wenn Spuren von Stickstoffoxyden zugegen sind, so entsteht ein kornblumenblauer Ring an der Berührungsfläche. Da aber alle anderen oxydirenden Substanzen, auch selenige Säure, diese blaue Farbe hervorrufen, so kann namentlich durch die so häufige Anwesenheit von Selen in der Schwefelsäure eine Täuschung entstehen, indem dann auch bei Abwesenheit von Stickstoffsäuren Diphenylamin die blaue Reaction giebt. Um sicher zu gehen, muß man also zuerst, wie oben beschrieben, mit Eisenvitriol probiren, und wenn man dabei Selen gefunden hat, so verwendet man eine Lösung von Brucinsulfat (am besten frisch dargestellt), welche bei Anwesenheit der kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren eine schön rothe Farbe giebt, während Selen es nicht verändert (Lunge, Berl. Ber. 1887, S. 2031).

Alle erwähnten Reagentien zeigen sowohl Salpetersäure wie auch salpetrige Säure an — die letztere natürlich chemisch gebunden als Nitrosylschwefelsäure (s. o.). Man kann jedoch die salpetrige Säure leicht für sich nachweisen, z. B. durch eine Mischung von Stärkelösung mit Jodzink, welche eine blaue Färbung hervorruft, und durch verschiedene organische Amine, welche mit salpetriger Säure entsprechende Azofarben geben (Grieß, Berl. Ber. **11**, 624). Von diesen sind die am meisten verwendeten: Metaphenylendiamin, welches mit 0,1 mg Salpetersäure in 1 Liter Wasser eine gelbe Färbung giebt, oder aber eine Combination von Sulfanilsäure und α-Naphtylamin. Der Verfasser hat gezeigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666), daß man am besten die beiden, vorher in verdünnter Essigsäure gelösten Substanzen sofort mischt und diese Lösung für den Gebrauch vorräthig hält; wenn aus der Laboratoriumsluft Salpetrigsäure hineinkommt, so verräth sich dies durch Rothwerden des Reagens, welche Färbung man durch Schütteln mit Zinkstaub und Filtriren wieder entfernen kann. Zum wirklichen Gebrauche erwärmt man die auf Salpetrigsäure zu prüfende Lösung auf etwa 80° und setzt einige Cubikcentimeter des gemischten Reagens zu, worauf schon in ein bis zwei Minuten eine rothe Färbung entsteht, wenn selbst noch weniger als ein Tausendstel Milligramm N_2O_3 vorhanden ist. Lösungen, welche

zu viel Salpetrigsäure enthalten, geben nur eine gelbe Färbung. Um ein Reagens zu erhalten, welches beim Stehen nicht mißfarbig wird, kocht man ein wenig α-Naphtylamin mit einigen Cubikcentimetern Wasser, gießt die heiße Lösung vom Rückstande ab, mischt die Lösung mit verdünnter Essigsäure und setzt eine verdünnte essigsaure Lösung von Sulfanilsäure zu.

Die quantitative Bestimmung der in der Schwefelsäure enthaltenen Verunreinigungen wird am besten mit verschiedenen Theilen des Musters angestellt. Gewöhnlich werden folgende Körper in Beachtung gezogen. Blei bestimmt man durch Verdünnung der Säure, wenn sie concentrirt ist, mit ihrem eigenen Volum Wasser und dem doppelten Volum absoluten Alkohols, und Wägung des dann niedergeschlagenen $PbSO_4$. Eisen bestimmt man durch Reduction mit reinem Zink und Titration mit Chamäleon, wobei jedoch natürlich beachtet werden muß, daß dieses auch auf SO_2, N_2O_3 u. s. w. einwirkt. Arsen bestimmt man durch Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure mittelst SO_2, Austreiben der letzteren durch CO_2 und Niederschlagen mit H_2S. Die Gegenwart von Blei, Antimon, Kupfer, Platin 2c. macht diese Bestimmung sehr complicirt; vergl. McCay, Amer. Chem. Journ. 7, 6. Wenn ziemlich viel Arsen vorhanden ist, so reducirt man wie oben durch SO_2, gefolgt von CO_2, neutralisirt mit Soda und titrirt die As_2O_3 mit Jodlösung (Kisling, Chem. Ind. 1886, S. 137).

Die flüchtigen Verunreinigungen bestimmt man wie folgt: Schweflige Säure, wenn sie überhaupt in bestimmbarer Menge vorhanden ist, kann durch eine Jodlösung nach Bunsen's Methode bestimmt werden. Die Säuren des Stickstoffs (salpetrige, Untersalpetersäure, Salpetersäure) können nicht leicht in bestimmbarer Menge gleichzeitig mit schwefliger Säure vorhanden sein; ihre Menge ist dagegen sehr erheblich (bei Abwesenheit von schwefliger Säure) in Zwischenproducten der Fabrikation („Nitrose") und die Bestimmungsmethoden für dieselbe sind daher von großer Wichtigkeit. Auch in der Kammersäure und concentrirteren Producten findet sich viel öfter Salpetersäure und Salpetrigsäure, wenn auch in kleiner Menge, als schweflige Säure, und in diesem Falle ist die Bestimmung selbst kleiner Mengen von Wichtigkeit, weil diese beim Eindampfen der Säure in Platingefäßen sehr schädliche Wirkung äußern.

Zunächst, was das Stickoxyd, NO, betrifft, so hat schon Cl. Winkler (s. Untersuchungen über die chemischen Vorgänge 2c. 1867, S. 7) erwiesen, daß es von Schwefelsäurehydrat nicht absorbirt wird. Kolb hat auch Versuche mit Säuren verschiedener Concentration angestellt und gefunden (Bull. Soc. industr. Mulh. 1872, p. 225), daß Säure von 1,841 keine Spur von NO absorbirt; Säure von 1,749 und 1,621 nur Spuren davon (2 bis 6 mg auf 100 g Säure); Säure von 1,426 absorbirt 0,017 g NO auf 100 g, solche von 1,327: 0,020 g auf 100 g. Meine eigenen Versuche (Berl. Ber. 1885, S. 1391 und 1886, S. 111) zeigen, daß 1 ccm concentrirte Schwefelsäure nur 0,0000593 g = 0,035 ccm NO, und Säure von 1,500 specif. Gew. nur die Hälfte dieser Menge absorbirt — beides also Mengen, welche bei den gewöhnlich angewendeten Analysenmethoden unbestimmbar sind. In der Praxis wird man also namentlich

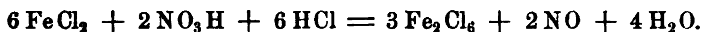
bei den stärkeren Säuren auf das Stickoxyd gar keine Rücksicht zu nehmen brauchen, da es doch nicht in bestimmbarer Menge vorhanden sein kann, und kann sich auf die Bestimmung der eigentlichen Säuren des Stickstoffs beschränken. Von dieser wird man aber wieder nur auf salpetrige Säure und Salpetersäure Rücksicht zu nehmen brauchen; Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) spaltet sich ja bei Auflösung in Schwefelsäure in gleiche Molecüle Salpetersäure und Salpetrigsäure. Salpetrigsäure als solche kommt nur in ziemlich verdünnten Schwefelsäuren vor; in einigermaßen concentrirter Säure existirt sie als Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(ONO)$ (vergl. oben S. 133 ff.). Die Lösung dieser Verbindung in Schwefelsäure verhält sich aber gegenüber oxydirenden Agentien und in den meisten anderen Beziehungen genau wie eine Lösung von salpetriger Säure, welche in der That bei Verdünnung mit Wasser daraus entsteht. Gewöhnlich wird dabei ein Theil der Salpetrigsäure in Stickoxyd und Salpetersäure zerlegt (S. 137), doch kann man, wie wir sehen werden, diesen störenden Vorgang bei der Analyse durch passende Vorsichtsmaßregeln vermeiden.

Zunächst hätten wir die Methoden zu besprechen, welche salpetrige und Salpetersäure gemeinschaftlich bestimmen, wobei man das Resultat als N_2O_3, N_2O_5 oder NO_3H ꝛc. nach Belieben berechnen kann; häufig wird es bei technischen Bestimmungen sogar auf NO_3Na umgerechnet, weil der Natronsalpeter eben das direct angewendete Rohmaterial ist, auf dessen Verbrauch es wesentlich ankommt.

Von den vielen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden führe ich nur diejenigen an, welche für technische Zwecke Anwendung finden können.

1. Die Methode von Pelouze, modificirt von Fresenius u. A., eignet sich zwar nur zur Bestimmung der Salpetersäure, wird aber auch bisweilen für ein Gemenge derselben mit salpetriger Säure benutzt, nachdem man die letztere in Salpetersäure umgewandelt hat, z. B. durch Chlor, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat ꝛc. Man muß natürlich im ersteren Falle den Ueberschuß des Chlors durch Kochen entfernen, was immerhin seine Schattenseiten hat, wegen möglicher Verflüchtigung von Salpetersäure; in den beiden letzteren Fällen darf man nur die genau richtige Menge des Reagens zusetzen, was durch die eintretende Farbenänderung namentlich beim Kaliumpermanganat sehr scharf zu erreichen ist.

Die Methode von Pelouze beruht darauf, daß freie Salpetersäure das Eisenchlorür oder Ferrosulfat nach folgender Gleichung oxydirt:



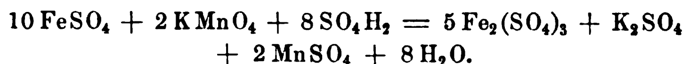
$$6\,FeCl_2 + 2\,NO_3H + 6\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Es wird eine genau bekannte Menge Eisenchlorür genommen, und der durch obige Reaction nicht in Anspruch genommene Ueberschuß desselben durch Kaliumpermanganat (oder nach Fresenius durch Kaliumbichromat) bestimmt. Diese Methode litt an mehreren Fehlerquellen, namentlich daran, daß eine Regeneration von höheren Stickstoffoxyden durch Berührung des bei der Reaction gebildeten Stickoxydes mit Luft stattfand. Fresenius hat das Verfahren durch einige Modificationen, namentlich dadurch, daß er die Operation in einem Kohlensäurestrome vornimmt, zu einem ganz genauen gemacht, doch ist sein Apparat für technische Laboratorien etwas complicirt, und es lassen sich nach meinen Er-

fahrungen ganz ebenso genaue Resultate mit dem einfachen Apparate Fig. 20 erreichen. Es ist dabei von der Anwendung des Eisenchlorürs abgesehen, weil bekanntlich die Chamäleontitrirung bei Anwesenheit von Salzsäure nicht immer genaue Resultate giebt, und schwefelsaures Eisen dafür substituirt. Ein Kochkolben von etwa 200 ccm Inhalt ist mit einem guten Korke oder Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen ein circa 3 cm langes Glasrohr geht, welches dicht unter dem Stopfen, am besten schief geschnitten, abschneidet; an seinem oberen Ende trägt es ein Bunsen'sches Kautschukventil, nämlich ein Stückchen dickwandiges Kautschukrohr, dessen oberes Ende durch ein Stückchen massiven Glasstabes verschlossen ist, und welches einen scharfen Längsschlitz von etwa 1 cm Länge enthält. Dieser Schlitz erlaubt zwar Gasen und Dämpfen den Austritt, aber nicht den Eintritt, indem sich dann seine Ränder um so dichter auf einander schließen, je mehr die Luft in dem Kochkolben verdünnt ist; in der Regel klappt der Schlauch dann zusammen. Diese einfache Vorrichtung ersetzt vollkommen die Retorte mit Kohlensäureapparat etc. des Fresenius'schen Verfahrens, und ist auch noch handlicher als die von ihm in seiner Quantitativen Analyse, 6. Aufl., 1, 275 angegebene Vorrichtung. Man bringt in den Kolben eine gewisse Menge des feinsten Klavierdrahtes (natürlich muß man darauf sehen, daß man nicht etwa Stahldraht erhalte; noch besser ist der feinste, weichste, sogenannte „Blumendraht“, welcher zur Anfertigung von künstlichen Blumen gebraucht wird), z. B. 1 g genau abgewogen, und übergießt diese mit reiner verdünnter Schwefelsäure. Um ganz sicher zu gehen, ist es gut, gerade vor dem Aufsetzen des Stopfens 1 bis 2 g Natriumbicarbonat in den Kolben zu werfen, wobei die Luft durch Kohlensäure verdrängt wird. Man setzt nun den Kork mit Glasrohr und Kautschukventil auf, und befördert die Auflösung des Eisens durch mäßige Erwärmung; zuletzt kocht man, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Dann nimmt man die Lampe weg, läßt erkalten, was man sogar durch Abkühlen mit kaltem Wasser befördern darf; das Ventil verhindert, daß dabei Luft von außen eintrete und die Eisenvitriollösung oxydire. Nach dem Erkalten tritt dies, bei überschüssiger Säure, während der Versuchsdauer in merklichem Maßstabe absolut nicht ein; der Kork wird dann entfernt, und der Inhalt des Kolbens, nach Verdünnung desselben auf circa 200 ccm, mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleon) aus einer Bürette versetzt, bis eben die rosenrothe Farbe eingetreten ist, was man am besten auf einer weißen Unterlage erkennen kann. Man findet dann den Wirkungswerth des letzteren gemäß der folgenden Reaction:

Fig. 20.





$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,SO_4H_2 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Man muß dabei noch in Anschlag bringen, daß der Klavierdraht nicht chemisch reines Eisen ist, sondern, nach Fresenius, nur 99,6 Proc. Fe enthält;

man muß also entweder gleich die entsprechende Menge Draht (z. B. 1,004) abwägen, oder den gefundenen Quotienten mit 0,996 multipliciren. In den Berichten der Berl. chem. Ges. **10**, 1073 (ausführlicher in Dingl. pol. Journ. **225**, 182) habe ich nachgewiesen, daß man mit diesem Apparate vollkommen genügend genaue Bestimmungen der Salpetersäure vornehmen kann; jedoch geht die Operation ganz ungemein langsam vor sich, wenn man nicht einen großen Ueberschuß von Säure, z. B. 20 Gewichtsprocent der ganzen Flüssigkeit an SO_4H_2, anwendet. Anderenfalls muß man so lange kochen, bis die Flüssigkeit auf diesen Concentrationsgrad gekommen ist.

Bei Blumendraht habe ich gefunden, daß er manchmal 99,9 Proc. reines Eisen enthält, also für technische Zwecke als reines Eisen angenommen werden kann.

Eine halbnormale Lösung des Chamäleons pflegt man eine solche zu nennen, welche ein halbes Aequivalent Sauerstoff (dasselbe = 8 angenommen) in Milligramm pr. Cubikcentimeter abgeben kann, also = 0,0040 g. Man erhält eine solche Lösung durch Auflösen von 15,82 g reinen krystallisirten Kaliumpermanganats in 1 Liter Wasser, und sie ist zum praktischen Gebrauche sehr bequem; man muß sie jedoch stets mit weichem Eisendraht, wie eben beschrieben, oder durch eine andere zuverlässige Methode controliren[1]), da auch das als rein verkaufte krystallisirte Permanganat oft 1 bis 2 Proc. Verunreinigungen enthält, welche jedoch der Haltbarkeit seiner Lösungen nichts schaden. Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht dann gleichzeitig 0,028 g metallischem Eisen oder 0,139 g krystallisirtem Eisenvitriol, oder 0,009 N_2O_5 oder 0,0105 NO_3H oder 0,01417 NO_3Na oder 0,00633 (vorher zu NO_3H umgewandeltem) N_2O_3.

Diese Lösung verändert sich selbst bei längerem Stehen in wohl verschlossenen Flaschen oder Büretten so wenig, daß man nur etwa alle zwei Monate ihren Titer festzustellen braucht; oft hält sie sich unverändert bis zum Schlusse. Sie ist in der Anwendung außerordentlich viel bequemer als die Lösung von Kaliumbichromat, bei welcher das Ende der Reaction nur durch Betupfen auf einer Porcellanplatte mit Ferridcyankalium zu ermitteln ist, und seitdem man sich mit Leichtigkeit reines, krystallisirtes Kaliumpermanganat verschaffen kann, fällt der einzige Vorwurf, den man früher mit Recht den unreinen Chamäleonlösungen machen konnte, derjenige der leichten Veränderlichkeit, dahin. Freilich muß man beachten, was über die Fehlerquellen in der Anwendung des Chamäleons bei Gegenwart von Salzsäure bekannt ist (vergl. Fresenius' Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 281); wo man aber, wie im vorliegenden Falle, von der Anwendung von Salzsäure ganz absehen kann, fällt auch dieser Grund zur Vermeidung des Kaliumpermanganats als Titerflüssigkeit fort.

Statt jedesmal Eisendraht in Schwefelsäure unter den oben angegebenen Cautelen aufzulösen (was zur Titerstellung allerdings nicht zu vermeiden ist), kann man zur Bestimmung der Salpetersäure sehr wohl eine Lösung von

[1]) Neben der Eisenmethode ist zur Titerstellung der Chamäleonlösung weniger die Oxalsäuremethode, als die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd geeignet, wie ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 10, gezeigt habe. Das metallische Eisen durch Mohr'sches Salz zu ersetzen, ist für irgend genauere Zwecke durchaus nicht anzurathen.

Eisenvitriol anwenden, welche so viel freie Schwefelsäure enthält, daß man bei den späteren Operationen keine weitere Säure zuzusetzen braucht; die Gegenwart dieser freien Säure verlangsamt zugleich die Oxydation des Eisenvitriols in so hohem Grade, daß die Lösung desselben ebenfalls nur von Zeit zu Zeit (höchstens alle Tage einmal) auf ihren Titer geprüft zu werden braucht. Man macht sich eine Lösung von etwa 100 g krystallisirten reinen Eisenvitriols und 100 g concentrirter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, und entnimmt dieser für jede Titrirung eine bestimmte Menge, z. B. 25 ccm, mit einer Pipette. Dies ist viel bequemer, als das jedesmalige Abwägen und Auflösen von Eisendraht, und erspart ungemein viel Zeit. Man bestimmt zuerst den Wirkungswerth von 25 ccm Eisenvitriollösung gegenüber der (halbnormal gestellten und wie oben geprüften) Chamäleonlösung, was in wenigen Minuten geschehen kann. Alsdann giebt man andere 25 ccm der Eisenvitriollösung in den mit Glasrohr und Kautschukventil versehenen Kolben, setzt eine bestimmte Menge der Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, darauf 1 bis 2 g Natriumbicarbonat, schließt den Kolben sofort mit dem das Glasrohr enthaltenden Stopfen, erwärmt bis zum Kochen und setzt dies längere Zeit fort, bis die Flüssigkeit ganz hell geworden ist, um alles Stickoxyd auszutreiben; alsdann kühlt man ab, wie früher beschrieben, und titrirt mit der Chamäleonlösung zurück. Man wird jetzt natürlich weniger davon brauchen, als zu der ersten Titrirung, und der Unterschied in den beiden Versuchen entspricht für jedes Cubikcentimeter der Chamäleonlösung einem Gehalte von 0,009 g N_2O_5 u. s. w., wie oben näher angegeben. Selbstverständlich muß die dabei angewendete Menge von salpetersäurehaltiger Flüssigkeit danach regulirt werden, daß immer noch überschüssiger Eisenvitriol vorhanden bleibt. Man muß öfters lange Zeit (bis zu einer Stunde) kochen, ehe alles Stickoxyd ausgetrieben ist; bei großer Verdünnung der Flüssigkeit bedarf es sehr großer Mengen freier Schwefelsäure, um die Reaction zu beschleunigen.

Diese Methode ist bei einigermaßen sorgfältiger Ausführung sehr genau und leidet für den vorliegenden Fall (Analyse von salpetriger Schwefelsäure) nur an dem Uebelstande, daß man einmal zwischen salpetriger und Salpetersäure nicht unterscheiden kann, und daß man ferner genöthigt ist, die bei den hier vorliegenden Untersuchungen gewöhnlich in größerer Menge auftretende salpetrige Säure erst in Salpetersäure umzuwandeln.

Eine andere Classe von Methoden, welche auf der Wirkung der Ferroso-Salze auf Stickstoffsäuren beruhen, ist die zuerst von Schlösing vorgeschlagene und von vielen Anderen abgeänderte. Bei diesen Methoden wird der Versuch in der Art durchgeführt, daß alle vorhandene Salpetrigsäure und Salpetersäure in Stickoxyd übergeführt wird, welches dann in verschiedener Art bestimmt wird; meist durch Messung seines Volums als Gas. Dieses Verfahren wird sehr viel von Agriculturchemikern angewendet, besonders in der zuerst von Grandeau vorgeschlagenen Abänderung. Baumann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 662) hat eine Tabelle zur Reduction der Volume von NO auf Gewichte von N_2O_5 für verschiedene Temperaturen und Drucke berechnet. Für nitrose Schwefelsäure wird diese Methode kaum verwendet, da sie weit umständlicher als die unten zu beschreibende Nitrometermethode ist.

Eine sehr interessante, aber augenscheinlich für technische Zwecke etwas zu umständliche Methode ist von de Koninck und Nihoul (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 477) auf die Zersetzung der Salpetersäure durch Salzsäure und jodometrische Messung des ausgetriebenen Chlors gegründet worden.

Eine weitere Classe von Methoden bilden diejenigen, welche auf die Reduction der Stickstoffsäuren durch nascirenden Wasserstoff zu Ammoniak gegründet sind. Diese geben nur dann genaue Resultate, wenn sie mit ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln angestellt werden, und sie waren in allen früheren Formen überhaupt viel zu mühsam und langwierig für technische Zwecke, ohne dabei irgend welchen entsprechenden Vortheil in Bezug auf Genauigkeit zu gewähren. Dagegen ist diese Art der Stickstoffbestimmung neuerdings von Ulsch (Chem. Centralbl. 1890, 2, 926) durch Einführung des „ferrum reductum“ ungemein verbessert und vereinfacht worden, und kann sich in dieser Form den besten und bequemsten Methoden anreihen (vergl. u. A. Alberti und Hempel in Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 101), eignet sich jedoch weit mehr zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten, als zur Analyse von salpetriger Schwefelsäure. Wir sehen daher von einer Beschreibung dieser Verfahren, sowie derjenigen von Hasenbach, Hart, Crowder, Gerstenhöfer und Anderer ab, welche Harnstoff, Chlorkalk, Kaliumbichromat u. s. w. anwenden (genauer in der 1. Aufl. d. W. 1, 52 bis 56). Keines dieser Verfahren scheint jetzt noch in Ausübung zu sein, außer vielleicht hier und da das Bichromatverfahren; aber auch dieses verdient gegenüber den jetzt zu beschreibenden keine Berücksichtigung.

Wir wenden uns nun zu den in Schwefelsäurefabriken heute fast allgemein angewendeten Methoden, und beschreiben zuerst diejenige, wobei die salpetrige Säure für sich (d. h. natürlich auch die in Nitrosylschwefelsäure umgewandelte) bestimmt wird, wofür zwar auch verschiedene Wege eingeschlagen werden können, was aber in unserem Falle stets durch Oxydationsmethoden geschieht.

Unter allen diesen analytischen Methoden ist sowohl die bequemste als auch zugleich die genaueste diejenige mit Kaliumpermanganat (Chamäleon), welche zuerst von Feldhaus vorgeschlagen worden ist; auch für wissenschaftliche Zwecke giebt es, bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Körper und bei richtiger Ausführung, keine schärfere Bestimmungsmethode für salpetrige Säure in saurer Lösung als die mit Chamäleon.

Schon das Stickoxyd wird durch dieses Reagens nach folgender Gleichung oxydirt:



$$10NO + 6MnO_4K + 9SO_4H_2 = 10NO_3H + 3SO_4K_2 + 6SO_4Mn + 4H_2O.$$

Demnach wird die halbnormale Lösung von Chamäleon, welche per Cubikcentimeter 0,004 g O entspricht, für jedes Cubikcentimeter 0,005 NO zeigen.

Man kann also auf der einen Seite durch dieses Reagens das Stickoxyd quantitativ bestimmen, andererseits aber würde das Stickoxyd die Bestimmung der salpetrigen Säure ungenau machen, wenn es gleichzeitig vorhanden wäre, was glücklicherweise in der Schwefelsäure nicht der Fall ist (S. 158).

Die salpetrige Säure selbst oxydirt sich durch Chamäleon nach folgender Gleichung:



$$5N_2O_3 + 4MnO_4K + 6SO_4H_2 = 10NO_3H + 2SO_4K_2 + 4SO_4Mn + H_2O.$$

Hierbei entspricht jedes Cubikcentimeter der halbnormalen Chamäleonlösung: 0,0095 g N_2O_3.

Das früher dabei gewöhnlich eingeschlagene Verfahren bestand in Folgendem. Man wendete das salpetrigsaure Salz in sehr schwach saurer Lösung an, mußte also die Nitrose vorher fast ganz neutralisiren, setzte dann Chamäleonlösung bis fast zur vollständigen Oxydation der salpetrigen Säure zu, säuerte erst dann stark an, und titrirte schließlich mit Chamäleon bis zur Rosafärbung aus. In den Fabriken verdünnte man übrigens meist nur die Nitrose sehr stark (etwa auf das hundertfache Volum); nach Winkler kann man dies ohne Verlust an Stickstoffverbindungen thun, selbst bei 66grädiger Säure, wenn man zunächst die Nitrose mit dem drei- bis vierfachen Volum reiner Schwefelsäure vermischt, und dadurch die salpetrige Säure in einer verhältnißmäßig großen Menge Flüssigkeit vertheilt; das Gemisch soll man dann vorsichtig, unter fortwährendem Umrühren, in kaltes Wasser gießen (100 bis 200 Volum auf die angewendete Nitrose), und aus der Bürette Chamäleonlösung zufließen lassen. Anfangs erfolgt die Entfärbung schnell, später langsamer; man nimmt das Ende der Reaction dann an, wenn die Rosafarbe etwa zwei Minuten stehen geblieben ist; die Oxydation der salpetrigen Säure geht eben, bei sehr großer Verdünnung, nicht augenblicklich von statten. Später bleicht übrigens die Farbe auch immer noch aus, da die Nitrose nie frei von Spuren organischer Substanzen ist, welche allmälig auf das Chamäleon wirken.

Ich habe jedoch gezeigt, daß bei dieser Operation stets zu niedrige Resultate erhalten werden, und habe auch bei der Verdünnung die gebildete Salpetersäure direct nachgewiesen. Schon bedeutend bessere Resultate ergiebt ein etwas abgeändertes Verfahren, welches mir von Cl. Winkler brieflich mitgetheilt worden ist, wonach man die Nitrose (etwa 5 oder 10 ccm) aus einer Pipette auf den Boden eines etwa 1/2 Liter Wasser enthaltenden Becherglases auslaufen läßt, und ohne daß man die Flüssigkeiten zunächst mischt, das Chamäleon aus einer Bürette zusetzt; die Reaction geht alsdann hauptsächlich in dem unteren Theile der Flüssigkeit vor sich, wo die Nitrose noch sehr wenig verdünnt ist. Die so erhaltenen Resultate sind zwar ebenfalls nicht ganz genau, genügen aber für die Fabrikpraxis. Ebenso ist dies der Fall mit einer noch einfacheren Modification; man bringt dann die Nitrose auf den Boden eines kleinen, trockenen Becherglases, ohne alle Verdünnung, und läßt etwa 3/4 des nöthigen Chamäleon, dessen Menge man durch einen Vorversuch ungefähr ermittelt hat, darauf fließen, ohne daß die Flüssigkeiten sich mischen; dabei findet an der Berührungsstelle ganz allmälige Oxydation und gleichzeitige Verdünnung der Nitrose statt. Nach zwei Minuten schwenkt man vorsichtig um, so daß die Flüssigkeiten sich allmälig mischen, wobei natürlich das Chamäleon ganz entfärbt wird, und titrirt dann schnell mit mehr Chamäleon aus der Bürette bis zur Rothfärbung aus.

Wirklich sichere Resultate erhält man jedoch, wie ich gezeigt habe, nie, wenn man die Chamäleonlösung in die Nitrose einfließen läßt, sondern nur, wenn man, wie ja auch bei den meisten anderen Processen für Bestimmung der salpetrigen Säure, ein bestimmtes Volum Chamäleon nimmt, und die Nitrose ganz allmälig unter öfterem Schütteln aus einer Bürette in das Chamäleon ein-

fließen läßt, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist. Auch hier muß man sich etwas Zeit gönnen, sonst werden die Resultate unrichtig, weil bei sehr verdünnten Lösungen die Wirkung des Permanganats auf die salpetrige Säure nicht augenblicklich eintritt. Wenn man aber bei etwa 30 bis 40° arbeitet, so oxydirt sich die salpetrige Säure sofort und vollständig, ausschließlich auf Kosten des Permanganats, und kann somit dadurch genau gemessen werden; die Salpetersäure hat bekanntlich im verdünnten Zustande keine Wirkung auf Chamäleon. Wenn man mit concentrirter Schwefelsäure arbeitet, so wird diese Temperatur ohne künstliche Erwärmung eintreten; anderenfalls erwärmt man die (jedenfalls zu verdünnende) Chamäleonlösung vorher, etwa durch Zusatz von 100 ccm lauwarmen Wassers. Zuweilen entsteht, namentlich wenn man etwas zu sehr erwärmt, beim Titriren ein brauner Niederschlag von Mangandioxydhydrat; aber beim weiteren Zusatz von Säure verschwindet dieser wieder, die rosenrothe Farbe tritt wieder ein, und das Endergebniß ist ganz ebenso genau wie in den Fällen, wo keine solche Ausscheidung stattgefunden hatte.

Bei der Untersuchung von Kammersäure darf man höchstens 5 ccm halbnormales Chamäleon anwenden, weil sonst eine gar zu große Menge von Säure zu dessen Entfärbung verbraucht wird. Für Nitrose vom Gay-Lussacthurme darf man bis 50 ccm Chamäleon nehmen. Nennt man die Menge des Chamäleons (in Cubikcentimetern) x, und die verbrauchten Cubikcentimeter der nitrosen Säure y, so ist die in einem Liter der Säure vorhandene Menge von $N_2O_3 = \frac{9,5\,x}{y}$; berechnet als $HNO_3 = \frac{15,75\,x}{y}$, oder als $NaNO_3 = \frac{21,25\,x}{y}$.

Umstehende Tabelle erspart die Rechnung für den Fall, daß $x = 50$. Die Spalte y giebt die Zahl der verbrauchten Cubikcentimenter an Nitrose, a. immer den Gehalt in Gramm pro Liter, b. Gewichtsprocente bei Säure von 60° B. (71° T.). (Für andere Concentrationen berechnet man die Gewichtsprocente aus der Spalte a, indem man deren Zahlen mit 10 × dem specifischen Gewicht der Säure multiplicirt.)

Bei Gegenwart von anderen oxydirbaren Körpern, wie schweflige Säure, Eisenoxydulsalzen, organischen Substanzen u. a. m., sind alle Oxydationsmethoden, sei es die mit Chlorkalk oder mit chromsaurem Kali oder mit Chamäleon, natürlich ungenau. Für gewöhnlich schaden diese Verunreinigungen jedoch sehr wenig, weil sie in zu geringer Menge vorhanden sind; namentlich da, wo größere Mengen von salpetriger Säure zu bestimmen sind, wie in der Gay-Lussac-Thurmsäure, ist für die Zwecke der Fabrikationscontrole die Chamäleonmethode vollkommen hinreichend. Nur arsenige Säure kommt unter den oxydablen Körpern in solchen Mengen vor, daß sie quantitativ ins Gewicht fällt, aber auch diese nur sehr wenig in der „Nitrose“, wo sie zum großen Theile in Arsensäure übergegangen ist.

Die Bestimmung von salpetriger Säure kann auch durch Anilin oder Sulfanilsäure geschehen, welches dadurch in ein Diazobenzolsalz verwandelt wird, wobei der Endpunkt der Reaction durch Jodkaliumstärke angezeigt wird. Diese schon lange vorher in Farbenfabriken angewendete Methode ist von Green und

Verbrauchte Säure	N_2O_3		NO_3H		NO_3Na		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
y ccm	a. g im l	b. Gew.-Proc.	a. g im l	b. Gew.-Proc.	a. g im l	b. Gew.-Proc.	a. g im l	b. Gew.-Proc.	a. g im l	b. Gew.-Proc.
10	47,5	2,80	78,8	4,62	106,2	6,22	148,9	8,91	127,7	7,48
11	43,2	2,54	71,6	4,20	96,5	5,65	135,3	7,92	116,0	6,80
12	39,6	2,33	65,7	3,85	88,5	5,18	124,2	7,27	106,4	6,23
13	36,5	2,15	60,6	3,55	81,7	4,78	114,5	6,70	98,2	5,75
14	34,0	2,00	56,2	3,28	75,9	4,44	106,0	6,20	90,9	5,31
15	31,7	1,86	52,5	3,07	70,8	4,14	97,3	5,80	85,0	4,97
16	29,5	1,74	49,3	2,89	66,4	3,91	93,2	5,45	79,9	4,68
17	27,9	1,64	46,3	2,71	62,5	3,65	87,5	5,12	75,0	4,39
18	26,4	1,55	43,7	2,56	59,0	3,45	82,6	4,84	70,8	4,15
19	25,0	1,47	41,5	2,43	55,9	3,27	78,4	4,58	67,2	3,95
20	23,7	1,38	39,3	2,30	53,1	3,11	74,3	4,34	63,7	3,73
21	22,6	1,33	37,5	2,19	50,6	2,96	70,9	4,14	60,7	3,55
22	21,6	1,27	35,7	2,09	48,3	2,82	67,5	3,95	57,8	3,39
23	20,6	1,21	34,2	2,00	46,3	2,71	64,6	3,77	55,3	3,24
24	19,8	1,17	32,8	1,92	44,4	2,60	62,0	3,62	53,0	3,11
25	19,0	1,12	31,5	1,84	42,5	2,49	59,4	3,47	51,0	2,98
26	18,3	1,08	30,3	1,77	40,8	2,39	57,1	3,33	49,0	2,87
27	17,6	1,03	29,1	1,71	39,4	2,30	55,0	3,23	47,3	2,76
28	17,0	1,00	28,1	1,64	38,0	2,22	53,0	3,10	45,5	2,66
29	16,4	0,96	27,1	1,58	36,7	2,15	51,1	2,98	44,0	2,57
30	15,8	0,93	28,3	1,54	35,5	2,08	49,6	2,91	42,5	2,49
31	15,3	0,90	25,5	1,49	34,3	2,01	48,2	2,82	41,3	2,42
32	14,8	0,87	24,6	1,44	33,3	1,95	46,5	2,72	40,0	2,34
33	14,4	0,85	23,9	1,40	32,3	1,89	45,0	2,64	38,6	2,27
34	13,9	0,82	23,2	1,36	31,3	1,84	43,7	2,56	37,5	2,20
35	13,6	0,80	22,5	1,32	30,4	1,78	42,5	2,49	36,5	2,13
36	13,2	0,78	21,9	1,28	29,5	1,73	41,3	2,42	35,5	2,07
37	12,8	0,75	21,3	1,25	28,7	1,68	40,3	2,36	34,5	2,02
38	12,5	0,73	20,7	1,21	28,0	1,64	39,3	2,28	33,5	1,96
39	12,2	0,72	20,2	1,18	27,3	1,60	38,2	2,23	32,7	1,91
40	11,9	0,70	19,7	1,15	26,6	1,56	37,2	2,17	31,8	1,86
41	11,6	0,68	19,2	1,12	25,9	1,52	36,3	2,12	31,1	1,81
42	11,3	0,66	18,8	1,10	25,3	1,48	35,5	2,08	30,4	1,78
43	11,0	0,65	18,3	1,07	24,7	1,45	34,5	2,02	29,7	1,74
44	10,8	0,63	17,9	1,05	24,2	1,42	33,8	1,98	29,0	1,70
45	10,6	0,62	17,5	1,02	23,6	1,38	33,1	1,93	28,3	1,66

Verbrauchte Säure	N_2O_3		NO_3H		NO_3Na		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
y ccm	a. g im l	b. Gew.-Proc.	a. g im l	b. Gew.-Proc.	a. g im l	b. Gew.-Proc.	a. g im l	b. Gew.-Proc.	a. g im l	b. Gew.-Proc.
46	10,4	0,61	17,1	1,00	23,1	1,35	32,3	1,89	27,6	1,62
47	10,1	0,59	16,8	0,98	22,6	1,32	31,7	1,85	27,1	1,59
48	9,9	0,58	16,4	0,96	22,2	1,30	31,0	1,81	26,6	1,56
49	9,7	0,57	16,1	0,94	21,7	1,27	30,3	1,78	26,0	1,53
50	9,5	0,56	15,8	0,925	21,3	1,25	29,8	1,74	25,6	1,50
55	8,6	0,50	14,4	0,835	19,3	1,13	27,2	1,58	23,3	1,35
60	7,9	0,46	13,1	0,765	17,7	1,04	24,6	1,44	21,2	1,24
65	7,3	0,43	12,1	0,705	16,4	0,96	22,8	1,33	19,6	1,14
70	6,8	0,40	11,2	0,655	15,2	0,89	21,0	1,23	18,0	1,06
75	6,3	0,37	10,5	0,615	14,15	0,827	19,8	1,16	17,05	1,00
80	5,9	0,35	9,85	0,575	13,3	0,778	18,6	1,09	15,9	0,93
85	5,6	0,33	9,2	0,538	12,5	0,730	17,4	1,02	15,1	0,87
90	5,3	0,31	8,7	0,510	11,8	0,692	16,4	0,965	14,1	0,825
95	5,0	0,29	8,3	0,485	11,2	0,655	15,6	0,915	13,5	0,785
100	4,7	0,28	7,9	0,462	10,6	0,620	14,9	0,875	12,8	0,75

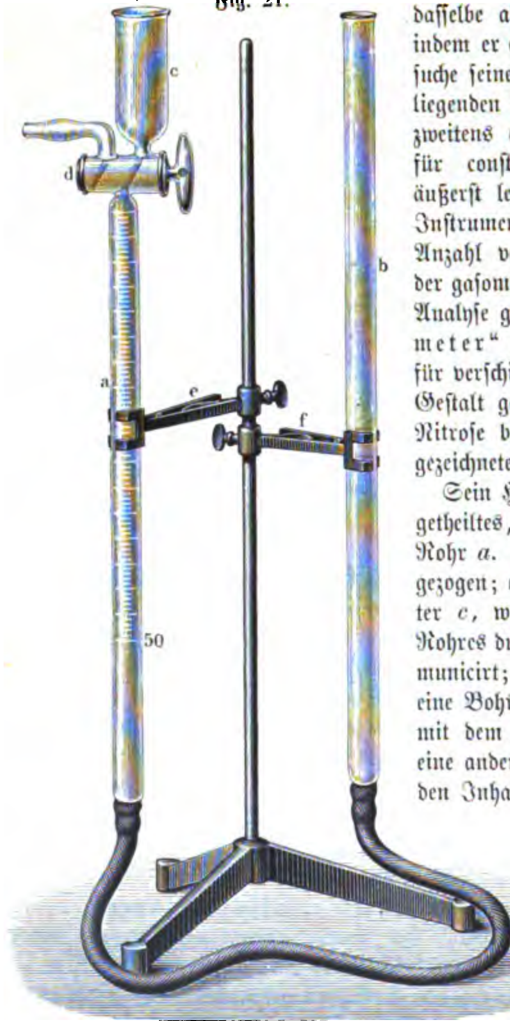
Rideal (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 633) als neu publicirt worden. Nach zahlreichen, in des Verfassers Laboratorium angestellten Versuchen ist diese Methode, welche übrigens viel umständlicher als die Chamäleonmethode ist, durchaus zu verwerfen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 629).

Die zuletzt beschriebenen Methoden können ihrer Natur als Oxydationsprocesse nach nur die als Salpetrigsäure vorhandenen Stickstoffsäuren bestimmen. Salpetersäure kommt zwar weit weniger häufig in der Schwefelsäure vor, aber dies tritt natürlich doch auch ein. Man kann sie qualitativ erkennen, wenn man die Salpetrigsäure durch Harnstoff zerstört, den man so lange zusetzt, bis die Reaction mit Jodzinkstärke aufhört; dann kann man auf Salpetersäure mit Diphenylamin, Brucin oder Ferrosulfat reagiren (S. 156).

Zur Bestimmung der gesammten Stickstoffsäuren in der Schwefelsäure (wie auch zur Analyse des Natronsalpeters, S. 65, des Nitroglycerins und für viele andere Zwecke) wird jetzt am meisten das von Walter Crum (Phil. Mag. 30, 426) entdeckte Verfahren gebraucht. Es besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz in Gegenwart einer größeren Menge von starker Schwefelsäure mit Quecksilber schüttelt, wodurch alle Stickstoffsäure in Stickoxyd, NO, übergeht, dessen Volum man nach gasometrischen Methoden mißt. Crum's Verfahren war schon hier und da zur Bestimmung von Nitraten angewendet worden, z. B. von Frankland und Armstrong, und war für Nitrose speciell von G. E. Davis empfohlen worden (Chem. News 37, 45). Es war aber namentlich von den technischen Chemikern sehr wenig beachtet

worden, da es in der damaligen Gestalt, wo immer mit einer Quecksilberwanne gearbeitet wurde, schwerfällig und kostspielig und dabei in Folge der schwierigen Handhabung keineswegs zuverlässig war. Der Verfasser hat (Berl. Ber. 11, 436) dieses Verfahren aufgenommen und dasselbe allgemeiner brauchbar gemacht, indem er einmal durch Fundamentalversuche seine Genauigkeit für die hier vorliegenden Fälle nachwies, und indem er zweitens einen besonderen Apparat dafür construirte, dessen Handhabung äußerst leicht und einfach ist. Dieses Instrument, welches seitdem eine große Anzahl verschiedener Anwendungen in der gasometrischen und gasvolumetrischen Analyse gefunden hat, ist das „Nitrometer“ genannt worden. Es wird für verschiedene Zwecke von verschiedener Gestalt gemacht; das für Analyse von Nitrose bestimmte hat die in Fig. 21 gezeichnete Gestalt[1]).

Fig. 21.



Sein Hauptheil ist ein in $^1/_{10}$ ccm getheiltes, etwas über 50 ccm fassendes Rohr *a*. Unten ist dasselbe spitz ausgezogen; oben endigt es in einen Trichter *c*, welcher mit dem Inneren des Rohres durch einen Dreiweghahn *d* communicirt; sein Schlüssel hat nämlich eine Bohrung, durch welche der Trichter mit dem Meßrohre communicirt, und eine andere Bohrung, durch welche man den Inhalt des Nitrometers nach außen austreten lassen kann. Die Theilung des Meßrohrs beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten. Das Meßrohr *a* sitzt in einer Klammer *e*, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr ausheben kann. Eine andere, an demselben Stative gleitende Klammer *f* trägt ein einfaches cylindrisches, unten ver-

[1]) Seit der Veröffentlichung meines oben erwähnten Aufsatzes haben Campbell, Davis u. A. dem meinigen sehr ähnliche Apparate beschrieben, wofür sie meinen Namen „Nitrometer“ angenommen haben, von denen aber keiner die sämmtlichen Vorzüge meines Instrumentes vereinigt.

jüngtes Glasrohr *b* von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Meßrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben. Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man das Niveaurohr *b* so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn *d* steht und gießt bei offenem Hahn Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter *c* eindringen will; da es nun von unten in *a* einfließt, so wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schließt dann den Hahn *d*, wobei kein Quecksilber in dem Trichter zurückbleiben darf, stellt *b* tiefer und läßt nun die zu prüfende Säure in den Trichter *c* laufen, wobei man eine genaue Pipette anwenden muß; natürlich muß man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, daß das Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure danach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *d* kann man die Säure in *a* einlaufen lassen, ohne Luft mitzureißen, und spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht räthlich, mehr als 8 bis 10 ccm Säure in dem Apparate zu haben; es ist viel besser, wenn man weniger, z. B. 4 bis 5 ccm im Ganzen, anwendet; jedenfalls aber muß ein Ueberschuß von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaction gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwickelung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Salpetersäure erst nach einigem Schütteln. Nach ein bis zwei Minuten langem Schütteln (fünf Minuten sind sehr selten nöthig) ist die Reaction beendigt. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es einige Zeit, ehe die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich, wenn nur nicht zu verdünnte Säure in den Apparat kommt, was durchaus zu vermeiden ist; ohnehin muß man doch zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, daß es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 mm Säurehöhe je 1 mm Quecksilberhöhe, oder aber man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Säureschicht entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande. Im ersteren Falle kann man sich nach erfolgter Ablesung leicht überzeugen, ob die richtige Compensation für die Höhe der Säureschicht gemacht worden ist oder nicht. Man bringt einen Tropfen Säure in den Trichter *c* und öffnet den Hahn *d* sehr vorsichtig ein wenig. Wird die Säure eingesaugt, so ist zu wenig Druck gegeben worden, und umgekehrt. Das Volum des Stickoxyds läßt sich leicht bis auf $^1/_{20}$ ccm ablesen; es wird auf 0° und 760 mm Druck reducirt und daraus nun der Gehalt der Säure berechnet. Jedes Cubikcentimeter bei 0° und 760 mm gemessenen Stickoxyds entspricht 1,343 mg NO, oder 1,701 mg N_2O_3, oder 2,417 mg N_2O_5, oder 4,521 mg NO_3K, oder 3,805 mg NO_3Na. Es ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure zu bestimmen, sondern beide werden immer zusammen erhalten.

Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn *d* so, daß das Innere des Meßrohrs *a* mit dem seitlichen Röhrchen communicirt und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilbersulfat getrübt ist, heraus. Wenn das Quecksilber ebenfalls auszutreten anfängt, schließt man den Hahn, und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet.

Bei Gegenwart von irgend erheblicheren (durch Geruch wahrnehmbaren) Mengen von schwefliger Säure ist es besser, der Säure etwas gepulvertes Kaliumpermanganat zuzusetzen, von dem jedoch irgend größerer Ueberschuß vermieden werden muß.

Die zuerst construirten Nitrometer waren mit einem Dreiweghahn nach der Construction von Cl. Winkler versehen, welcher eine Quer- und eine Längsbohrung besitzt; neuerdings werden jedoch andere Hähne, die Greiner-Friedrichs'schen oder die Geißler-Miescher'schen vorgezogen, welche viel leichter zu handhaben und dem Lecken weniger ausgesetzt sind; die Zeichnung Fig. 21 zeigt einen Greiner-Friedrichs'schen „Patenthahn".

Bayley hat behauptet, man müsse die Säure im Nitrometer bei Beendigung des Versuches verdünnen, um das von der Schwefelsäure absorbirte Stickoxyd auszutreiben, sonst begehe man einen Irrthum im Betrage von etwa 0,5 ccm. Der Verfasser hat gezeigt, daß dies unrichtig ist, insofern als in der im Nitrometer enthaltenen Säure keine meßbare Menge Stickoxyd aufgelöst ist (Berl. Ber. 1885, S. 1391 u. 1886, S. 111). Bayley konnte dies nicht in Abrede stellen, behauptete aber nun, daß das in der Säure aufgelöste Ferrosulfat als Lösungsmittel für NO dienen könne. Hierauf erwiderte der Verfasser (Chem. News 1886, **53**, 289), daß die in käuflicher Säure enthaltene Eisenmenge nie zu einem meßbaren Irrthum der Art führen könne, um so mehr, als das Eisen in Form von Ferrisulfat zugegen sein muß.

Das abgelesene Volum des Stickoxyds wird nach Reduction auf 0° und 760 mm Druck, durch nebenstehende Tabelle auf Gewichtsmengen von Stickstoff oder dessen Verbindungen reducirt, wobei die Spalten a. immer Milligramme, die Spalten b. Gewichtsprocente bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° B. zur Prüfung bedeuten.

Trotz der großen Bequemlichkeit, Schnelligkeit und Genauigkeit der nitrometrischen Bestimmung der Stickstoffsäuren haben doch viele Chemiker es unterlassen, dieselben anzuwenden, weil ihnen die unvermeidliche Umrechnung des abgelesenen Gasvolums auf 0° und 760 mm Druck zu langwierig war. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes hatte der Verfasser Tabellen berechnet, welche durch je eine einzige Ablesung die Reduction jedes Volums von 0 bis 100 für beliebige Temperaturen auf 0°, und für beliebige Drucke auf 760 mm gestatten. Diese Tabellen sind im Anhange zu der 1. Aufl. d. W., in meinem „Taschenbuch für die Sodafabrikation 2c.", im Chemikerkalender 2c. abgedruckt. Andere, wenig mehr Zeit erfordernde Tabellen finden sich an vielen anderen Orten. Wir sehen hier davon ab, diese Tabellen wiederzugeben, da ein von dem Verfasser erfundener Apparat, das „Gasvolumeter" (Berl. Ber. 1890, S. 440; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 139) alle und jede Berechnungen und Tabellen zur Reduction von Gasvolumen auf 0° und 760 mm Druck unnöthig gemacht hat.

Cubikcentimeter NO	N		NO		N_2O_3	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
1	0,627	0,0366	1,343	0,0785	1,701	0,0995
2	1,254	0,0732	2,686	0,1570	3,402	0,1990
3	1,881	0,1098	4,029	0,2355	5,103	0,2985
4	2,508	0,1464	5,372	0,3140	6,804	0,3980
5	3,135	0,1830	6,715	0,3925	8,506	0,4975
6	3,762	0,2196	8,058	0,4710	10,206	0,5970
7	4,389	0,2562	9,401	0,5495	11,907	0,6965
8	5,016	0,2928	10,744	0,6280	13,608	0,7960
9	5,643	0,3294	12,087	0,7065	15,309	0,8955

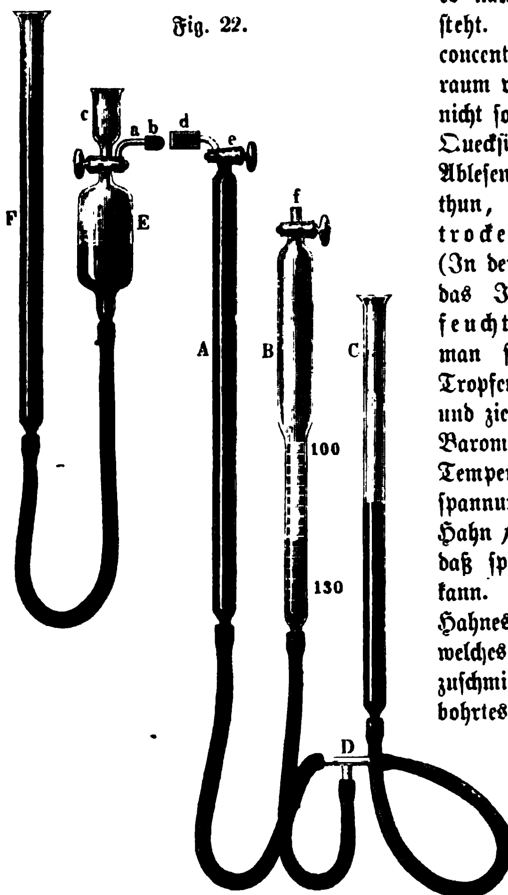
Cubikcentimeter NO	NO_3H		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.		$NaNO_3$	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.
1	2,820	0,1648	5,331	0,3116	4,570	0,2671	3,805	0,2225
2	5,640	0,3296	10,662	0,6232	9,140	0,5342	7,610	0,4450
3	8,460	0,4944	15,993	0,9348	13,711	0,8013	11,415	0,6675
4	11,280	0,6592	21,324	1,2464	18,282	1,0684	15,220	0,8900
5	14,100	0,8240	26,655	1,5580	22,852	1,3355	19,025	1,1125
6	16,920	0,9888	31,986	1,8696	27,423	1,6026	22,830	1,3350
7	19,740	1,1536	37,317	2,1812	31,993	1,8697	26,635	1,5575
8	22,560	1,3184	42,648	2,4928	36,564	2,1368	30,440	1,7800
9	25,380	1,4832	47,979	2,8044	41,134	2,4039	34,245	2,0025

Dieses Instrument besteht, wie es Fig. 22 (a. f. S.) zeigt, aus drei Glasröhren, alle durch starke Kautschukröhren mit einem Dreischenkelrohr *D* verbunden, und in starken Federklammern auf- und abschiebbar. Das Rohr *A* ist das Meßrohr, *B* das Reductionsrohr, *C* das Niveaurohr. *A* ist in $^1/_{10}$ ccm eingetheilt und enthält gewöhnlich 50 ccm; wenn größere Gasvolume zu messen sind, giebt man ihm dieselbe Gestalt wie *B*, wo es dann 60 oder 100 ccm in dem oberen, weiteren Theile und noch 40 ccm, getheilt in $^1/_{10}$, in dem unteren, engeren Theile enthält. Man kann auch Instrumente verwenden, die unter dem Hahne eine enge Röhre mit Theilung von 1 bis 30 oder 1 bis 40 ccm, dann eine Erweiterung und darunter wieder eine Verengerung haben, welche letztere die Theilung von 100 bis 140 ccm trägt; solche Instrumente lassen sich gleich gut für Messung von kleinen und großen Gasvolumen (also für Nitrose ebensogut wie für Salpeter) verwenden. Das Reductionsrohr *B* enthält 100 ccm in dem oberen und weitere 30 ccm, getheilt in $^1/_{10}$, in dem unteren Theile. Dieses Rohr wird in folgender Weise ein- für allemal eingestellt. Nachdem man den Apparat zusammengestellt und theilweise mit Quecksilber gefüllt hat, beobachtet man die Temperatur dicht bei *B* und das Barometer [1]) und berechnet nach der bekannten Formel: $\frac{(273 + t)\,760}{273 \times b}$ (wo t die Temperatur in °C., b den Barometerstand in Millimetern

[1]) Der Apparat kann selbst als Barometer dienen, indem man das Rohr *C* so weit senkt, bis das Quecksilber in *A* unterhalb des Hahnes tritt, und dann den Verticalabstand des Quecksilberniveaus in *A* und *C* mißt. Natürlich darf in *A* keine Spur Luft enthalten sein.

bedeutet), welches das Volum von 100 ccm trockener Luft unter den bestehenden atmosphärischen Bedingungen sein würde. (Natürlich kann man statt obiger Formel irgend eine der bekannten Tabellen für diesen Zweck benutzen.) Es sei z. B. $t = 20^0$, $b = 750$ mm. In diesem Falle würden 100 ccm trockene Luft das Volum 108,8 einnehmen. Wir stellen jetzt die Röhren *B* und *C* so, während der Hahn *f* offen steht, daß das Quecksilberniveau in *B* auf 108,8 steht, während es natürlich in *C* auf gleicher Höhe steht. Schon vorher ist ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure in den Luftraum von *B* eingeführt worden, jedoch nicht so viel, daß die Säure über den Quecksilbermeniscus reicht, was beim Ablesen stören würde. Wir müssen dies thun, weil wir später die Gase im trockenen Zustande messen wollen. (In dem sonst häufigeren Falle, daß das Instrument zur Messung von feuchten Gasen bestimmt ist, führt man statt der Schwefelsäure einen Tropfen Wasser in das Rohr *B* ein, und zieht bei der Berechnung von dem Barometerdruck die der herrschenden Temperatur entsprechende Wasserdampfspannung ab.) Jetzt schließt man den Hahn *f* und macht ihn sicher dagegen, daß später Luft ein- oder austreten kann. Noch sicherer ist es, statt eines Hahnes ein Capillarrohr anzuwenden, welches man mit einer kleinen Flamme zuschmilzt, nachdem man ein durchbohrtes Stück Asbestpappe über die Spitze von *B* geschoben hat, um eine Ausdehnung der Luft darin während des Zuschmelzens zu verhüten.

Fig. 22.



Es ist nun klar, daß jedesmal, wenn man das Niveaurohr *C* so weit hebt, daß das Quecksilber in *B* auf den Punkt 100 steigt, die Luft in *B* auf das Volum comprimirt ist, welches sie bei 0^0 und 760 mm einnimmt, unabhängig von den zufällig existirenden Temperatur- und Luftdruckverhältnissen. Wenn wir nun in dem Rohre *A* ein gewisses Gasvolum entwickelt oder dasselbe dahin übergeführt haben, und die Stellung der drei Röhren so anordnen, daß das Quecksilber in *B* auf 100 und dasjenige in *A* genau auf demselben Niveau wie in *B* steht, so steht augenscheinlich das Gas in *A* unter demselben Drucke wie

in B, und wenn die Temperaturen von A und B gleich sind (was bei Nahestellung der Röhren angenommen werden kann), so wird das Gas in A ganz ebenso wie das in B auf das Volum comprimirt sein, welches es bei 0° und 760 mm Druck einnehmen würde. Somit giebt die Ablesung in A sofort das corrigirte Volum, ohne daß man Thermometer und Barometer zu beobachten, oder irgend welche Berechnungen oder Tabellen zu benutzen hätte.

Das Rohr A könnte ein gewöhnliches Nitrometer sein; aber es ist weitaus vorzuziehen, dieses Rohr nur als Meßrohr zu benutzen und es somit immer rein und trocken zu halten, während man die eigentliche nitrometrische Operation in dem Hülfsapparat EF vornimmt. E ist ein nicht eingetheiltes Gefäß von 100 bis 150 ccm Inhalt, durch ein starkes Kautschukrohr mit dem Niveaurohr F verbunden. Das Gefäß E besitzt oben den gewöhnlichen Dreiweghahn und Becher c. Das Seitenröhrchen a kann man durch eine kleine aufgeschliffene Kappe b oder eine Kautschukkappe schließen. Ehe man die Operation beginnt, hebt man das Rohr F so weit, daß das Quecksilber eben aus a austritt; man setzt dann die Kappe b an und schließt den Hahn c. Nun führt man die Nitrose (oder Lösung von Natriumnitrat, vergl. S. 65) durch c ein, indem man F vorsichtig herunterzieht, so daß nur die Flüssigkeit, aber keine Luft in das Innere von E gelangt; hierauf wäscht man den Becher c mit starker Schwefelsäure nach, schließt den Hahn und schüttelt E heftig, bis die Zersetzung zu Ende ist und kein NO mehr abgegeben wird. Die Kappe b verhütet dabei, daß das Quecksilber im Röhrchen a während des Schüttelns herausgeschleudert wird. Nun läßt man abkühlen und bringt die Röhren dann in die in der Figur gezeigte Stellung, so daß die Röhrchen a und d fast zusammenstoßen. Schon vorher hatte man ein kurzes Stückchen Kautschukrohr über d gestreift und durch Heben von C das Quecksilber an das Ende von d gedrängt. Nun nimmt man die Kappe b ab und steckt a in das kurze Kautschukrohr, bis die Enden der Glasröhrchen a und d auf einander stoßen. Jetzt senkt man C und hebt F (wie in der Zeichnung), und öffnet den Hahn c vorsichtig, wie auch e. Das Gas wird dann von E nach A hinübertreten; in dem Augenblicke, wo die Schwefelsäure in die Bohrung von e eintritt, aber ehe sie in das Innere von A gelangt, schließt man e ab. Jetzt liest man wie oben beschrieben ab; den Apparat EF kann man jederzeit abnehmen und nach Bedarf reinigen.

Die abgelesenen Stickoxydvolume in A kann man nach den S. 170 gegebenen Tabellen in Gramm N_2O_3 oder $NaNO_3$ 2c. umrechnen. Wenn man Salpeter zu analysiren hat, so zeigt jedes Cubikcentimeter 3,805 mg $NaNO_3$ an; wenn man daher für den Versuch 0,3805 g $NaNO_3$ anwendet, so zeigt die Zahl der Cubikcentimeter NO sofort den Procentgehalt an $NaNO_3$. Im Falle von Nitrose wird meist die angewendete Menge nicht gewogen, sondern mit einer Pipette abgemessen, und man muß dann zur Reduction auf Gewichtsprocente die Resultate mit dem specifischen Gewicht der Säure dividiren. Wenn das specif. Gew. 60° B., d. h. sehr nahe an 1,7 ist, so ist dies unnöthig; denn in diesem Falle liefert eine 1 ccm-Pipette 1,70 g Säure ab, und da jedes Cubikcentimeter NO 0,0017 N_2O_3 anzeigt, so bedeutet die Zahl der entwickelten Cubikcentimeter NO unmittelbar Zehntelprocente N_2O_3 in der Nitrose.

Viertes Capitel.

Die Erzeugung der schwefligen Säure.

A. Verbrennung von Rohschwefel.

Schon im historischen Theile (S. 6) ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß ein wichtiger Fortschritt in der Schwefelsäurefabrikation eintrat, als man die periodische Verbrennung von Schwefel innerhalb der Schwefelsäurekammern durch eine continuirliche Arbeit in besonderen, an die Bleikammer angebauten Apparaten vornahm. Dies führte dann dazu, den Verbrennungsofen für den Schwefel vollständig von der Kammer abzulösen, und die in ihm erzeugten Gase durch einen Canal oder Schornstein in die Kammern einströmen zu lassen.

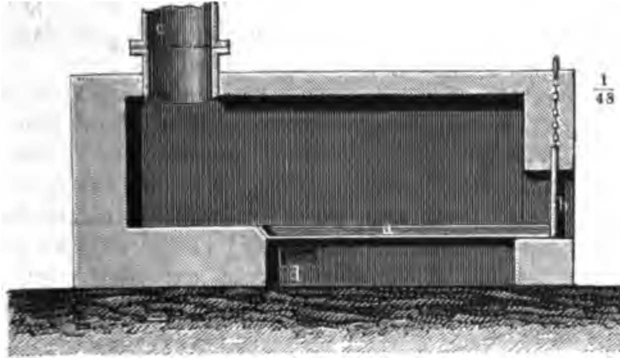
Während bei dem alten periodischen Betriebe nur das in der Kammer jedesmal vorhandene Luft- (resp. Sauerstoff-) Volum zur Geltung kam, und daher nach jeder Verbrennung die Kammer durch Oeffnung der Thür und eines besonderen Ventiles mit frischer Luft versehen werden mußte, selbstredend mit sehr viel Gasverlust und Unannehmlichkeit, wird bei dem continuirlichen Betriebe die nöthige Luft fortwährend durch passende Oeffnungen in den Verbrennungsofen in dem Maße einströmen, wie die Verbrennungsproducte durch den in dem ganzen Systeme vorhandenen Zug vermittelst des Verbindungscanales in die Kammer abgesogen werden. Die Continuität der Arbeit muß außerdem noch dadurch bewirkt werden, daß mehrere Verbrennungsapparate in Combination angewendet werden, damit immer brennender Schwefel vorhanden sei. Es giebt auch solche Oefen, in welchen der Schwefel continuirlich zugeführt wird, um die selbst bei Combination mehrerer einzelner gewöhnlicher Oefen auftretenden Uebelstände der unregelmäßigen Gasentwickelung, Luftzufuhr u. s. w. zu vermeiden.

Die einfachsten Schwefelöfen, wie sie aber in England durchweg in den meisten Fällen ausgeführt wurden, haben folgende Construction (Fig. 23 bis 25).

Der Ofen besteht aus einem überwölbten Raume von Mauerwerk, Fig. 23, dessen Boden durch eine in Fig. 25 besonders abgebildete gußeiserne Platte *a* gebildet ist. Diese Platte hat an den beiden Längsseiten und der hinteren Schmalseite einen etwas schräg ansteigenden Rand von circa $7^1/_2$ cm Höhe, vorn jedoch nur von $2^1/_2$ cm Höhe, damit man die Asche leichter herausschaffen kann.

Sie geht nicht ganz durch den Ofen hindurch, sondern läßt das hintere Drittel desselben frei, um dem sich immer bildenden Schwefeldampfe noch Gelegenheit zu

Fig. 23.



geben, sich mit der überschüssigen Luft zu mischen und zu verbrennen, was übrigens dadurch selten vollständig genug erreicht wird, um die Sublimation von Schwefel gänzlich zu verhindern. Die letztere ist nicht nur dadurch schädlich, daß der Schwefel verloren geht, sondern führt auch leicht dahin, daß die Kammersäure trübe wird und sich mit einer feinen Haut überzieht, welche die für den Kammerproceß höchst nöthige Berührung zwischen der Bodensäure und den Gasen verhindert. Der Ofen ist ferner mit einer durch Kette und Gegengewicht beliebig zu stellenden, in einem Rahmen gehenden eisernen Thür *b* und mit einem Abzugsrohr für die Gase *c* versehen. Ein bei *d* sichtbarer Luftcanal unter der Bodenplatte steht mit einem kleinen Schornstein in Verbindung, oder ist auch nur einfach durchgehend gemacht, um die Eisenplatte etwas abzukühlen und die Sublimation von Schwefel möglichst zu hindern. Es sind immer mehrere Oefen

Fig. 24.



Fig. 25.



dieser Art combinirt; jeder einzelne davon kann, bei einer Größe der Platten von 2,4 m Länge auf 1,2 m Breite, in 24 Stunden 250 kg Schwefel verbrennen, welche in sechs Portionen eingetragen werden, also alle vier Stunden je 41,6 kg

Schwefel; wenn vier Oefen combinirt sind, so wird alle Stunden ein neuer beschickt. Häufig macht man jedoch erheblich öftere und stärkere Beschickungen (s. u.). Es sei hier gleich bemerkt, daß man in diesen Oefen gewöhnlich gleichzeitig die Salpetersäure frei macht, indem man dreibeinige gußeiserne Töpfe mit einem Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure vermittelst einer Zange auf die Bodenplatte inmitten des brennenden Schwefels stellt.

Beim Beginn der Operation werden die Platten erst durch ein kleines Feuer von Holzspänen bei offener Thür angewärmt, aber nicht bis zum Glühen des Eisens, sondern nur so weit, daß die erste Portion Schwefel sich darauf von selbst oder durch ein glühendes Eisen leicht entzündet; bei den späteren Beschickungen findet man den Ofen immer hinreichend warm vor, um dieses entbehren zu können. Ganz unnöthig ist eine bisweilen zu findende Rostfeuerung unter der Platte, die man ja nur beim ersten Anzünden gebrauchen soll, und auch dafür entbehren kann. Der Luftzutritt wird durch mehr oder weniger weites Oeffnen der Thür *b* regulirt und die Stellung derselben durch einen Keil unter der Thür, oder durch Einhaken der Gewichtskette an einen außen im Mauerwerk steckenden Nagel festgehalten. Bei Anfang der Operation, also bei mit Luft gefüllten Kammern, öffnet man den im Abzugsrohr nach denselben befindlichen Schieber nur allmälig, um die Luft besser zu vertreiben.

Die Art der Arbeit ist meist eine ziemlich rohe, und muß man bedenken, daß überhaupt in großen Fabriken, wo man mehr Beaufsichtigung der Arbeit eintreten lassen kann, solche Brenner gar nicht mehr vorkommen. Ehe der Arbeiter die Arbeitsthür aufzieht, überzeugt er sich von dem Zustande der Kammer, um danach zu beurtheilen, wie viel Salpeter er gleichzeitig mit dem Schwefel, aber natürlich für sich in den Töpfen, eintragen soll. Häufig wird der Salpeter gar nach dem Augenmaß genommen. Erst wird der Schwefel eingeworfen; dann sofort die Thür herabgelassen; dann auf den Salpeter in den Töpfen eine hinreichende Menge Schwefelsäure, Kammersäure von gerade vorhandener Stärke, immer nur nach Augenmaß, gegossen, die Thür wieder aufgezogen, und die Töpfe vermittelst einer dazu construirten eisernen Gabel auf den jetzt schon in Brand gerathenen Schwefel gestellt. Die bei der immer weiter fortschreitenden Verbrennung entstehende Hitze treibt die Salpetersäure aus und diese tritt zugleich mit der schwefligen Säure in die Kammern.

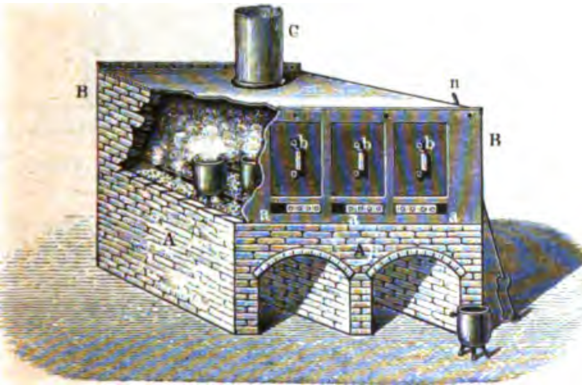
Wenn die Zeit um ist, wird die Thür wieder gehoben und die Asche mit einer Krücke herausgescharrt, nachdem vorher die Salpetertöpfe herausgehoben worden sind und ihr flüssiger Inhalt sofort, vor dem Erstarren, entleert worden ist. Dann wird von Neuem beschickt u. s. f. Auch in allen später zu beschreibenden Schwefelöfen, mit Ausnahme der continuirlichen, wird in ähnlicher Weise gearbeitet; nur daß die Einführung des Salpeters öfters in etwas weniger roher Weise, oder als flüssige Salpetersäure in den Kammern selbst geschieht.

Ein Zeichen, daß der Ofen gut geht, ist es, wenn der Schwefel mit rein blauer Flamme brennt; sowie die Flamme eine braune Färbung annimmt, kann man sehen, daß viel Schwefel sublimirt, und muß dann für Kühlung der Platte durch die darunter befindlichen Züge sorgen.

Ein etwas vollkommenerer Apparat ist in Knapp's chemischer Technologie, 3. Aufl. 1 [2], S. 300 dargestellt, Fig. 26.

AA ist der Unterbau, *B* der Raum zum Verbrennen des Schwefels, *C* das Abführrohr für die Gase. Der von zwei Gewölben durchbrochene Unterbau trägt eine gußeiserne Platte, welche die ganze Ofensohle bedeckt, und etwas nach vorn geneigt ist. Die Begrenzung des Brennraumes wird an den beiden Langseiten durch Mauerwerk, vorn, hinten und oben aber durch Gußeisenplatten gebildet; vorn sind zugleich die Beschickungsthüren *bb* und darunter kleine mit Schiebern versehene Oeffnungen *aa* zum Reguliren des Luftzutrittes angebracht. Die Ofensohle ist den Thüren und Zuglöchern entsprechend durch 75 bis 100 mm hohe Eisenschienen in drei Abtheilungen getheilt, welche abwechselnd bedient werden. Man sieht endlich im Inneren die Töpfe, in welche die Mischung von Salpeter und Schwefelsäure eingegeben wird. Uebrigens sind häufig die Einzelheiten der Construction sehr verschieden von der Zeichnung; es finden sich Oefen mit mehr oder weniger Arbeitsräumen, mit anderer Luftregulirung, mit Schienen über den Bodenplatten zum Einschieben eines Kastens statt der Töpfe für Salpeter u. s. f. Man darf nur sehr wenig Salpeter in die Töpfe hineingeben; sonst läuft man gar zu viel Gefahr, daß sie überschäumen, wobei das Natriumsulfat auf der Bodenplatte große Unannehmlichkeit verursacht. Da, wo man mit Salpetersäure arbeitet, fallen natürlich die Salpetertöpfe ohnehin fort.

Fig. 26.



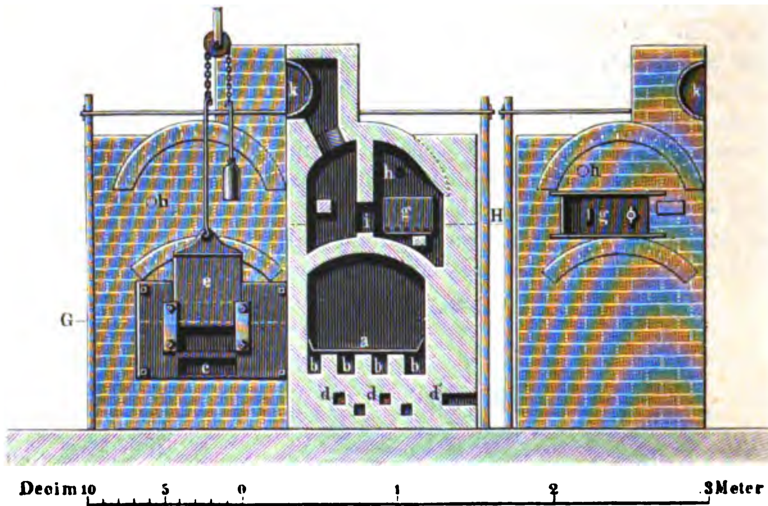
In manchen Fällen hat man die eisernen Wände der Schwefelöfen doppelt gemacht, und dazwischen einen Luftcanal gelassen, so daß man die Temperatur des Ofens in der That ganz genau reguliren kann; wenn derselbe zu heiß wird, so kann man Zug durch die Doppelwand veranlassen, und den Ofen bald abkühlen; wurde er aber zu kalt, so schloß man den Zug ab, und die Luftschicht diente dann gerade dazu, um die Wärme zusammenzuhalten.

Ein recht guter Schwefelofen, welcher mehrere der oben berührten Uebelstände vermeidet, ist in den Figuren 27 bis 30 (a. f. S.) abgebildet, welche zwei neben einander liegende Oefen darstellen.

Fig. 30 (a. S. 179) ist ein in zwei verschiedenen Höhen genommener Grundriß, Fig. 29 ein Längsschnitt, Fig. 27 zur Hälfte Vorderansicht, zur Hälfte Querschnitt, Fig. 28 Ansicht von hinten. *a* ist die Bodenplatte von Gußeisen zum Rösten des Schwefels; dieselbe ist auf Pfeilern hohl gelagert, und die dadurch gebildeten Canäle *bb* unter der Platte communiciren durch die Oeffnung *c*

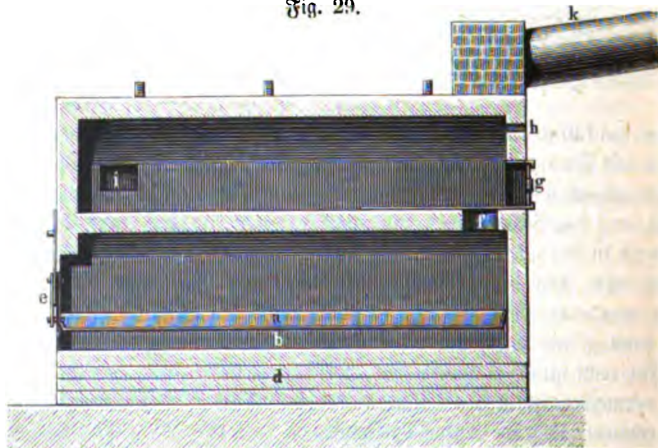
mit der äußeren Luft, so daß die Platte von unten gekühlt werden kann. In Verbindung damit stehen die etwas tiefer liegenden, im Fundament ausgesparten Canäle *dd*, welche schließlich nach außen münden (bei d^1). Wegen der

Fig. 27. Fig. 28.



Niveau- und Temperaturdifferenz wird immer Zugluft durch d^1 einströmen und bei *c* ausströmen, deren Quantität man natürlich durch theilweises Verschließen

Fig. 29.

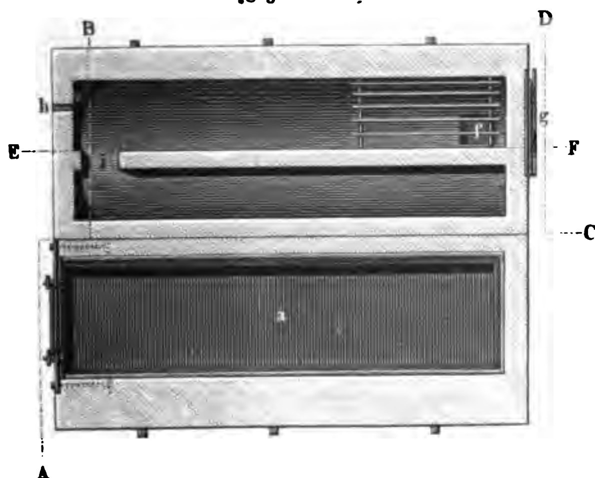


von *c* leicht reguliren kann. Die Thür *e* ist in gewöhnlicher Weise aufgehängt. Das Gas des Brenners streicht aber nicht sofort nach der Kammer, sondern zunächst durch die Oeffnung *f* in den oberen, durch ein Gewölbe von dem eigentlichen Brenner getrennten Raum. Gerade darüber ist ein Rost angebracht, auf

welchen vermittelst der Thür *g* die mit der Salpetermischung beschickten Töpfe geschoben werden. Zu gleicher Zeit befindet sich hier noch eine kleine, durch ein eisernes Rohr ausgefütterte Oeffnung *h*, vermittelst welcher man mehr Luft zulassen kann, um etwa sublimirten Schwefel in dem oberen Stockwerk zu verbrennen. Das Gas geht darin erst nach der Vorderseite zurück, kehrt durch das Loch *i* und die zweite Hälfte des oberen Raumes nach hinten zurück, und entweicht dann endlich in das gußeiserne Rohr *k*, welches je zweien Oefen gemeinschaftlich ist; dieselben sind daher in dem oberen Stockwerke nicht identisch, sondern symmetrisch construirt.

Diesen Ofen hat der Verfasser aus längerer Praxis als recht zweckmäßig kennen gelernt, obwohl er den unten beschriebenen, z. B. denen von Stahl, Glover und Hemptinne, natürlich nachsteht; der etwa doch trotz der Regulirung unter dem Boden der Platte sublimirende Schwefel wird auf dem langen

Fig. 30.



Wege in dem oberen Stockwerk sicher theils verbrannt, theils als solcher abgesetzt, und kann nicht in die Kammern gelangen. Das Ueberschäumen der Töpfe läßt sich hier auch leichter durch einfache Einrichtungen unschädlich machen. Der Ofen hat einige Analogie, in einfacherer Form, mit dem unten zu beschreibenden continuirlichen Ofen von Harrison Blair, eignet sich aber für kleinen Betrieb, was mit dem letzteren nicht der Fall ist. In der That wird beim wirklichen Betriebe die Arbeitsthür bis auf einen ganz kleinen Ritz geschlossen, und die Hauptmenge der Luft durch das Rohr *h* eingelassen, dessen Oeffnung nach Bedürfniß verengert oder erweitert wird. Es arbeiteten vier Oefen zusammen, und wurden alle halbe Stunden je 25 kg Schwefel eingetragen; es kam also jeder Ofen alle zwei Stunden an die Reihe.

Um den allen Schwefelbrennern gemeinschaftlichen Uebelstand, nämlich die zu hohe Temperatur, welche zur Sublimation von Schwefel führt, und welche man manchmal auch durch Netzen desselben mit Wasser zu beseitigen sucht, auf

anderem Wege unschädlich zu machen und sogar nützlich zu verwenden, hat man die Decke des Schwefelofens zum Trocknen von feuchten Materialien benutzt, oder aber ihr die Form einer Pfanne gegeben, in der man z. B. Wasser für den Dampfkessel oder andere Zwecke vorwärmte, oder auch Säure concentrirte. Letzteres ist das weitaus Rationellste, da man hier den größten Theil aller in der Fabrik nöthigen Concentration kostenlos ausführen kann.

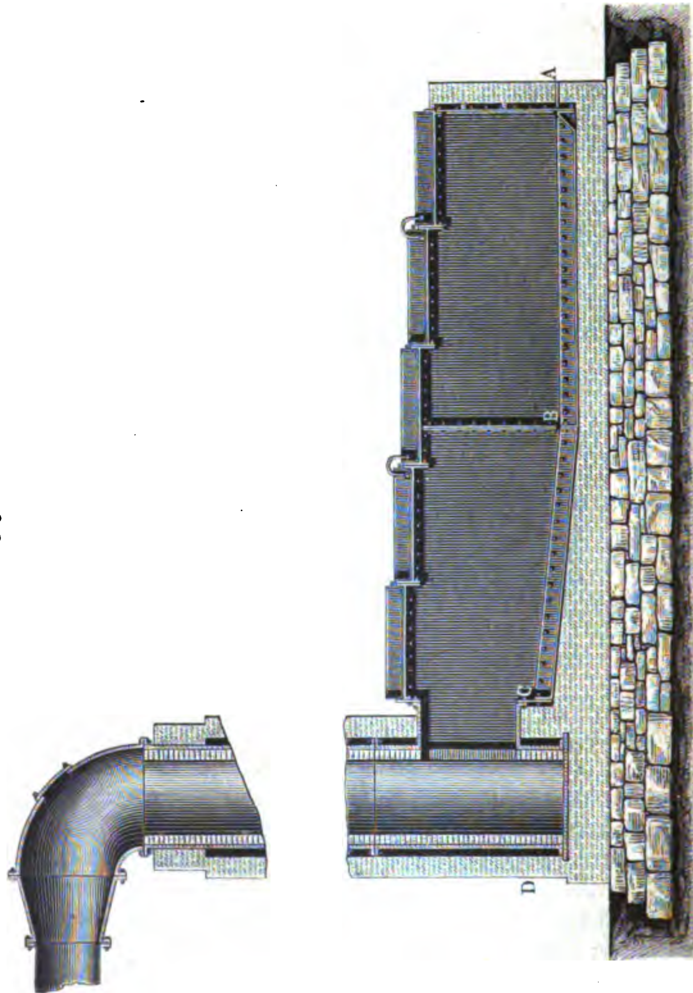


Fig. 31.

Ein großer Schwefelofen, der mit Verdampfpfannen bedeckt ist, **wird in** Fig. 31 bis 33 gezeigt. Fig. 31 ist ein Längsschnitt nach der Linie ***EFGH*** von Fig. 32; diese selbst ist ein Grundriß nach *ABCD* von Fig. 31; **Fig. 33** **Aufriß**. Diese, einen in Amerika wirklich im Betriebe befindlichen Ofen **vor**=stellenden Zeichnungen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Karl F. Stahl

aus Johnstown (Pa.). Der Ofen ist von 26 mm starken Eisenplatten umgeben, welche auch Boden und Decke desselben bilden. Sie sind mittelst 15 cm breiter Flanschen an einander gebolzt und mit Rostkitt verdichtet. Eine 22 cm starke Ziegelmauer ist in einem Abstande von 5 cm rings herum aufgeführt; mittelst einiger unten und oben lose eingesetzter Ziegel kann man nach Bedarf

Fig. 32.

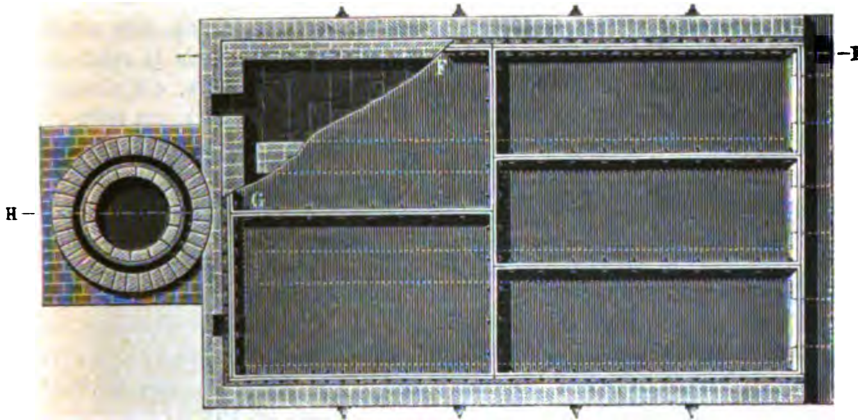
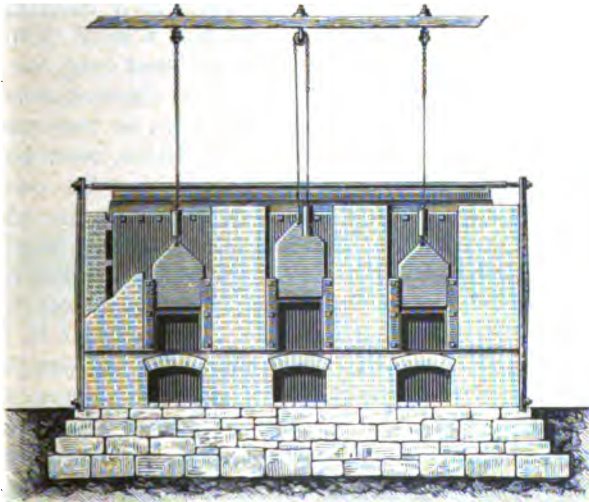


Fig. 33.



an heißen Sommertagen Luftkühlung schaffen. Auf den Deckplatten stehen Bleipfannen für Concentration von Schwefelsäure, 1,1 × 3,3 m auf 17 cm Tiefe, mit einem Bleigewicht von 40 bis 60 kg pro Quadratmeter. Der Boden besteht aus fünf Platten (Fig. 32); auf den drei vorderen derselben (à 1,1 × 3,6 m) verbrennt man alle 24 Stunden 450 bis 585 kg Schwefel.

Die von Kuhlmann versuchte Einrichtung, einen Dampfkessel mit dem Schwefelofen zu combiniren (1. Aufl. d. W. S. 124), ist längst als unpraktisch aufgegeben worden.

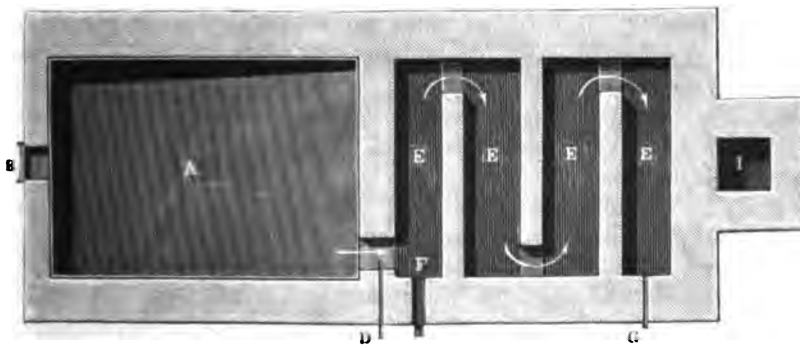
Sämmtliche bisher beschriebene Schwefelöfen sind auf periodische Beschickung eingerichtet, und würden, wenn nicht immer eine Zahl davon zusammenarbeiteten, einen sehr ungleichmäßigen Gasstrom ergeben. Da man natürlich den Schwefel so viel wie möglich ausbrennen lassen muß, so giebt der Ofen im späteren Stadium, und namentlich gerade vor seiner Neubeschickung, sehr wenig schweflige Säure aus, während man doch den Luftzutritt nicht gerade so reguliren kann, daß auch genau um so viel weniger Luft hineingeführt wird, als weniger Schwefel verbrennt. Wenn nun endlich die Thür aufgemacht wird, um frisch zu beschicken, so strömt ein ganz großes Luftquantum in den Ofen und weiter in die Kammer, ohne irgend welche schweflige Säure mit sich zu führen. Diese im Kammerbetriebe äußerst schädliche Unregelmäßigkeit wird freilich zum großen Theile dadurch ausgeglichen, daß immer mehrere Oefen (drei, vier, fünf und mehr) in der Weise zusammenarbeiten, daß sie abwechselnd beschickt werden, z. B. bei vierstündiger Schicht und vier Ofen je einer derselben alle Stunde daran kommt, also gerade dann am wenigsten Gas ausgiebt, wenn seine Nachbarn im vollen Brennen sind. Man hat indessen mehrfach versucht, wirklich continuirliche Oefen zu bauen, in denen man einmal viel Arbeit spart, und zweitens die Regulirung des Gasstromes eine viel gründlichere ist, als dies bei den Einzelöfen der Fall sein kann.

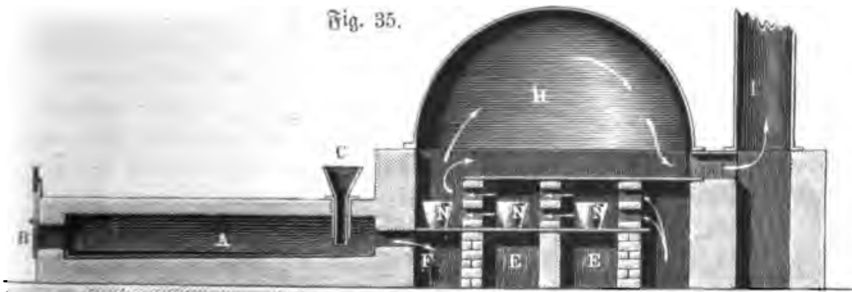
Zwei solche continuirliche Brenner sind von Petrie construirt worden; Beschreibung und Abbildung derselben in der 1. Aufl. d. W. S. 125 und 126.

Vollkommener wird der von Petrie verfolgte Zweck durch den Ofen von Harrison Blair erreicht, in welchem die, sonst eine Schwierigkeit darstellende, Verflüchtigung von Schwefel geradezu benutzt wird, um die Verbrennung continuirlich zu machen. Der Apparat besteht aus drei Theilen, wovon der erste zur theilweisen Verbrennung und vollkommenen Verflüchtigung des unverbrannten Schwefels dient; der zweite dient zur vollkommenen Verbrennung des letzteren, und der dritte zur Zersetzung der Salpetermischung. Obwohl beide erste Abtheilungen während der Arbeit in voller Rothgluth stehen, ist doch eine Sublimation von Schwefel so gut wie unmöglich, und dabei ist der Proceß fast vollständig continuirlich, indem man nur einmal alle 24 Stunden die Rückstände auszuziehen braucht. Fig. 34 zeigt einen Grundriß, Fig. 35 einen Längsschnitt des Ofens. *A* ist der einer gewöhnlichen Brennerplatte entsprechende Raum, welcher etwas erhöhte Seiten hat, und nach der Thür zu abfällt, aber 60 cm von derselben wieder etwas ansteigt, um die dorthin zusammengescharrten Rückstände noch vollständig ausbrennen zu lassen, ehe man sie, was alle 24 Stunden geschieht, durch die Thür *B* herauszieht, worauf man die von dem übrigen Theil des Ofens zusammengescharrten Rückstände an dieselbe Stelle bringt und ihrerseits noch 24 Stunden ausbrennen läßt. Der Herd des Ofens besteht nicht aus Eisen, sondern aus dicht zusammengesetzten Ziegeln mit gut verstrichenen Fugen. Dieser Raum *A* ist 2,7 m lang, 1,8 m breit und 0,3 m hoch. Die Thür *B* ist eine eiserne Platte, lose in einem Rahmen gehend, aber etwas schräg, so daß sie

fast luftdicht anliegt und sehr leicht zu entfernen ist. Sie ist mit einer Anzahl von Löchern durchbohrt, welche zur Regulirung des Luftzutrittes durch einen Schieber theilweise oder ganz verschlossen werden können. Der Schwefel wird entweder für alle 24 Stunden auf einmal durch die Arbeitsthür oder durch einen Trichter *C* allmälig eingetragen; *C* setzt sich durch ein gußeisernes Rohr von 18 cm Durchmesser bis 15 cm vom Boden des Raumes fort; zum Schutz gegen zu schnelle Verbrennung ist das Rohr von einem weiteren umgeben. Der Trichter und seine Fortsetzung sind fortwährend mit Schwefel gefüllt, und dieser wird, sowie er unten abschmilzt, oben durch neuen ersetzt. Die einfachere Art der Be-

Fig. 34.





schickung durch die Thür scheint sich übrigens besser bewährt zu haben, also nur einmal alle 24 Stunden. Man regulirt nun den Luftzutritt durch *B* in der Art, daß nur so viel Schwefel verbrennt, als hinreicht, um den Ofen recht heiß zu machen, der größte Theil des Schwefels aber einfach verdampft; zugleich muß durch die Regulirung des Luftzutrittes die Vertheilung des Processes über den ganzen Tag bewerkstelligt werden. Die Wände des Ofens sind aus einer $1^1/_2$ Ziegel starken Mauer gebaut, um die Wärme besser zusammenzuhalten. Die gemischten Gase und Dämpfe gehen nun durch einen Fuchs von $22^1/_2$ cm im Quadrat, dessen Oeffnung durch einen Schieber aus Thonmasse *D* regulirt werden kann, in den eigentlichen Verbrennungsraum *EF*, 2,4 m lang und 1,8 m weit und durch drei nicht ganz durchlaufende Zwischenwände in vier abwechselnd vorn und hinten durch

22 cm weite Oeffnungen in Verbindung stehende Abtheilungen getrennt. Hier tritt zugleich frische Luft durch die Oeffnung *F* ein, welche mit einem Schieber von $7^1/_2 \times 20$ cm versehen ist. Man läßt jetzt genug Luft zu, um allen Schwefel zu verbrennen, was man daraus mit Sicherheit erkennt, daß beim Oeffnen des Stopfens *G* die dadurch eindringende Luft keine neue Flamme erzeugen soll. Die Decke des Verbrennungsraumes *E* wird durch Thonplatten gebildet, auf welchen als zweites Stockwerk der Salpeterofen steht. Daselbst befinden sich nämlich in drei Reihen die Töpfe *N* mit Salpetermischung, getrennt durch netzförmig durchbrochene Wände, welche zugleich eine andere Decke von Thonplatten als Decke des 45 cm hohen Salpeterofens tragen. Es wird aus der Zeichnung klar werden, wie die heißen Gase um die Salpetertöpfe herumspülen müssen. Die Töpfe werden alle sechs Stunden erneuert, so daß alle zwei Stunden je eine Reihe daran kommt. Die heißen Gase, gemischt mit dem Salpetergas, passiren nun zunächst unter dem gußeisernen Dom *H* zur theilweisen Abkühlung, dann durch ein 7,2 m hohes eisernes Kaminrohr *I* in eine kleine Kühlkammer von 5,4 m Länge, 1,6 m Breite und 45 cm Höhe, deren Boden und Decke mit Wasser bedeckt sind, und dann in die Bleikammern.

Später ist auch Dampf mit der Luft in den Verbrennungsofen eingelassen worden, was die Bildung von Schwefelsäure beschleunigen soll. Mit einem Ofen von den angegebenen Dimensionen soll man in einer Woche 26 Tons Schwefel (was 15 gewöhnlichen Schwefelbrennern entspricht) in völlig genügender Weise verbrannt haben, soll aber durch verminderte Luftzufuhr auch im Stande sein, in derselben Zeit nur 5 bis 6 Tons (= 3 bis $3^1/_2$ Brennern) zu verbrennen; man soll auch bei gleichem Kammerraume eine viel größere Menge von Schwefel, unbeschadet des Processes, als bei Anwendung gewöhnlicher Brenner consumiren können, in Folge des stetigen Ganges und der Vermeidung von Luftüberschuß.

Der Blair'sche Brenner wird in der That sehr gelobt, und der Umstand, daß er sich nicht weit verbreitet hat, rührt vermuthlich nur daher, daß bald nach seiner Erfindung sämmtliche größere Fabriken (und nur solche können ihn gut brauchen) vom Schwefel zum Schwefelkies übergegangen sind.

Heutzutage würde freilich Niemand an die Art Abkühlung des Gases denken, wie sie durch den gußeisernen Dom *H* versinnlicht ist. Man würde heute die Hitze des Gases in einem Gloverthurm, oder auch vorher noch zur Concentration von Schwefelsäure ausnutzen, wie es z. B. bei den Oefen von Stahl (S. 180 f.) und H. Glover (s. u.) geschieht. Man würde auch die in der Zeichnung gezeigte Art der Beschickung mit Salpeter durch die vollkommenen, weiter unten in Verbindung mit den Pyritöfen gezeigten Einrichtungen ersetzen, oder würde sie ganz fortlassen und die Kammer durch den Gloverthurm mit Salpetersäure speisen.

Eine ganz zweckmäßige Abänderung schlägt Fish vor (Engl. Pat. Nr. 7757, 1891), nämlich Anbringung eines Behälters an dem der Beschickungsthür entgegengesetzten Ende, in welchen die Schwefelasche allmälig hineingestoßen wird, und aus dem man sie nach Belieben entfernen kann.

Eine besondere Form des Princips der Verbrennung des sublimirten Schwefels durch Einführung von Luft hinter dem Schwefelofen ist von Henry Glover angegeben worden (Deutsch. Pat. Nr. 3774). Er bringt hinter dem Ofen eine

lose mit Ziegeln ausgesetzte Kammer an, in welcher sich der verdampfte Schwefel absetzt, ehe er in die Bleikammern gelangen kann. Wenn diese Kammer theilweise mit Schwefel gefüllt ist, so verbrennt man diesen durch Zulassung von Luft.

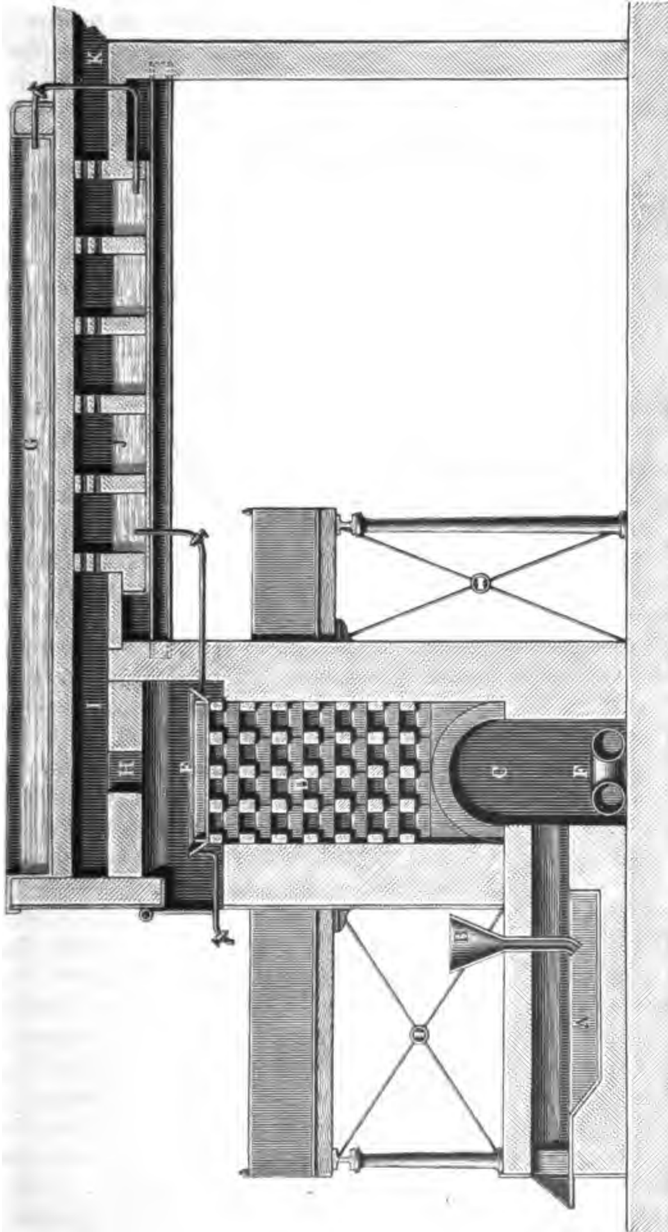


Fig. 36.

Die Hitze wird zur Concentration von Schwefelsäure verwerthet, und die Gase gehen zuletzt noch in einen Gloverthurm, wo sie die Denitrirungsarbeit verrichten. Dieses System ist in einer Fabrik in Philadelphia ausgeführt worden, wo ich es nach fünfjähriger Arbeit in durchaus zufriedenstellender Art in Betrieb gesehen habe, ohne daß bis dahin irgend welche Reparaturen erforderlich gewesen wären.

Fig. 36 (a. v. S.) zeigt die erwähnte Einrichtung. *A* ist der eiserne Verbrennungsherd, *B* der Speiseapparat (nach demselben Princip wie bei Blair); die Röstgase, mit verdampftem Schwefel, treten in die Kammer *C* ein, wo sie mit Luft zusammentreffen, welche durch die Röhren *F* zutritt und entweder kalt oder vorher erhitzt ist. Das Gemisch streicht dann durch die Kammer *D*, die mit einem Gitterwerk von Ziegeln, ähnlich einem Siemens'schen Regenerator, gefüllt ist; die Mischung und Verbrennung werden hier vollendet und die jetzt von freiem Schwefel vollkommen befreiten Gase gehen durch *H* und den Canal *IK* fort. Um ihre Hitze zu verwerthen, ist eine Platinpfanne *E* zur Concentration von Schwefelsäure auf der Kammer *D* angebracht und andere (bleierne) Pfannen *J* und *G* dienen zur Vorwärmung der Säure. Von hier aus geht das Gas in einen Gloverthurm, wo seine Hitze noch hinreicht, um sämmtliche Gay-Lussacsäure (= $1^1/_2$ mal der Tagesproduction) auf 62° B. (75° D.) zu bringen und sie auf 127 bis 132° C. zu erwärmen. Die Bleipfannen *GI* und die Platinschale *F* liefern täglich über 4 Tons Säure von 91 bis 92 Proc. H_2SO_4, aus Kammersäure von etwa 55° B. (61° D.), d. h. etwa zwei Drittel der Production der täglich verbrannten 1800 kg Schwefel. Da man die Säure direct aus den Kammern entnimmt (die Gloversäure wird nur für den Gay-Lussacthurm verwendet) und nicht über 92 Proc. concentrirt, so findet man nie Krusten von Eisensalzen in der Platinpfanne.

Ein anderer auf dem Princip der continuirlichen Zufuhr von flüssigem Schwefel beruhender Ofen ist der von de Hemptinne in Brüssel construirte (aus dem Bulletin du Musée de l'Industrie de Belgique, Januar 1882, übersandt vom Verfasser). Fig. 37 und 38 zeigen diesen Ofen. Das gußeiserne Gewölbe *A* ist durch Verankerung verstärkt und ruht auf einer großen Schmiedeisenplatte mit Rand und flachen Nieten, welche man durch darunter angebrachte Züge erhitzen oder abkühlen kann. Auf dieser Platte stehen neben einander, vollkommen horizontal, vier gußeiserne Platten mit aufstehenden Rändern von 75 mm Höhe, zur Verbrennung des Schwefels, welcher ihnen durch vier Rinnen aus einem gußeisernen Kasten *C* zugeführt wird, der in vier Abtheilungen getheilt und in der in der Zeichnung gezeigten Art in die Vorderwand des Ofens eingebaut ist. Senkrechte Scheidewände *D* dienen als hydraulische Abschlüsse, um das Ausströmen der Verbrennungsgase nach außen hin zu verhüten; sollte die Verbrennung sich nach außen hin verbreiten, so wird ein (hier nicht gezeigter) Deckel aufgelegt und dadurch sofort die Flamme ausgelöscht. In dieser Weise findet die Verbrennung des Schwefels ganz regelmäßig statt; die vier in Angeln gehenden Thüren *aa* an der Vorderseite dienen nur zum Eintritt der Luft und zum Ausräumen der Asche. Das Gewölbe *A* besteht aus 10 durch Bolzen vereinigten Stücken; es ist mit leichten Blechladen *EE* bedeckt, welche nach derselben Krümmung gebogen und mit einer Mischung von Lehm und Stroh überzogen sind;

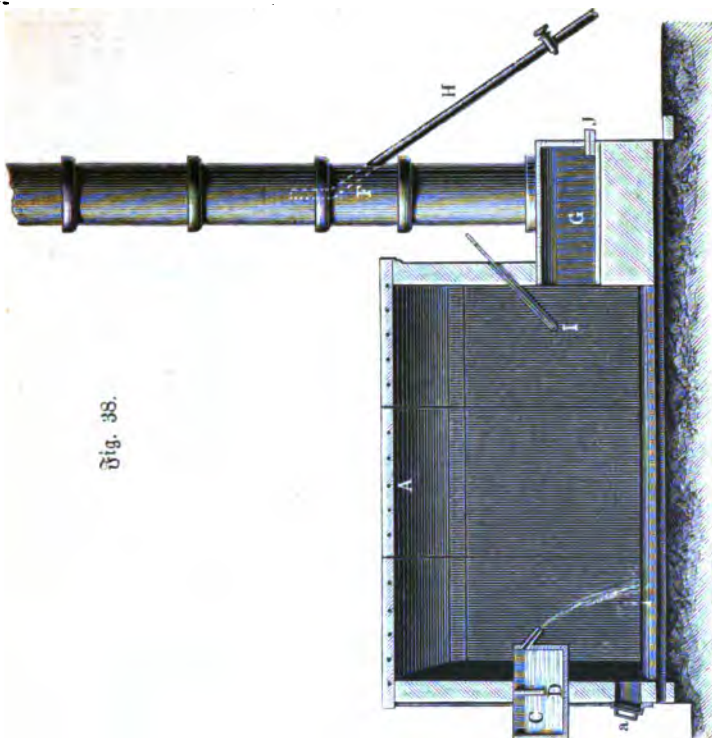


Fig. 38.

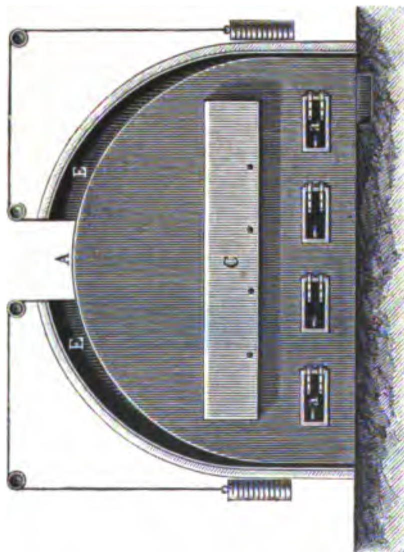


Fig. 37.

man kann sie mittelst Kette, Rollen und Gegengewicht auf- und niederlassen. Dies dient zur Regulirung der Temperatur; wenn die Hitze im Ofen zu sehr steigt, so hebt man eines oder mehrere der Bleche *EE* auf. Ein in einem Kupferrohr steckendes Thermometer *I* mit Läutevorrichtung erklärt seinen Zweck selbst. Die Gase gehen durch das Eisenrohr *F* fort, das auf einem dickwandigen

Fig. 39.

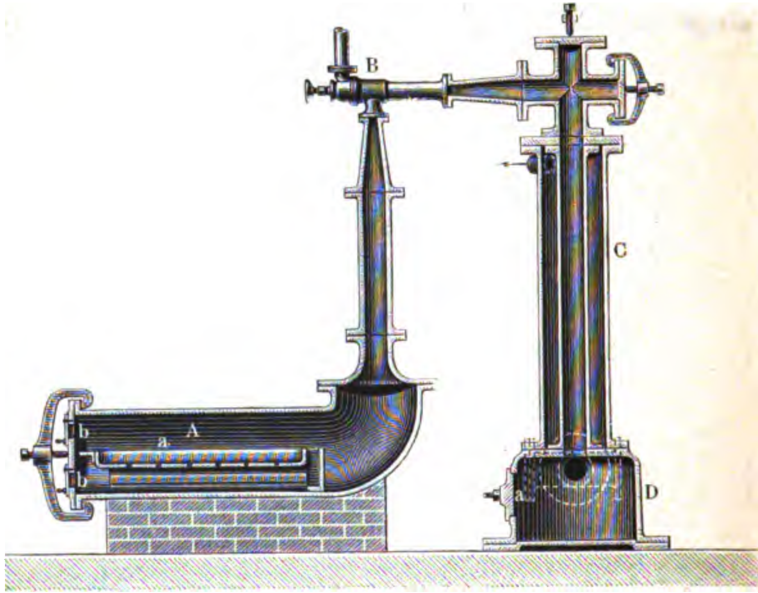
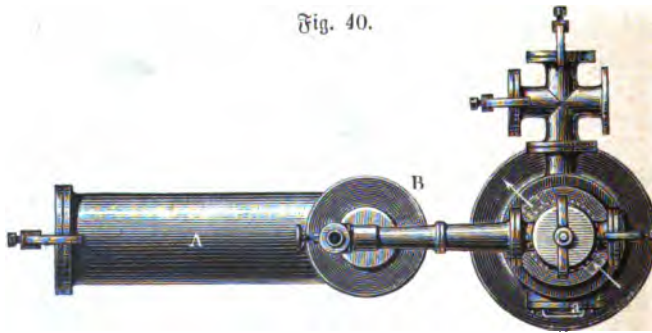


Fig. 40.



Kasten *G* steht, aus dem der sich absetzende Schwefel durch *J* ausgezogen werden kann. Durch *H* kann man mehr Luft in das Rohr *F* zulassen. (Diese Vorrichtung für nachträgliche Verbrennung ist entschieden unvollständig.)

Zur Darstellung von kaltem und trockenem Schwefeldioxyd, frei von Schwefelsäure, wie es besonders zur Darstellung von Laugen für die Holz-Cellulose-Fabrikation erwünscht ist, empfiehlt Némethy (Deutsch. Pat. Nr. 48285)

die Verbindung eines auswendig durch Wasser gekühlten Verbrennungsofens mit einer darunter angebrachten Kammer, die mit Eisenbohrspänen gefüllt ist, und worin die Schwefelsäure zurückgehalten wird. Von hier streichen die Gase durch eine Anzahl von schmalen, senkrechten Eisenkästen, die durch daran herablaufendes Wasser gekühlt werden und dann in den zur Absorption durch Kalkmilch dienenden Apparat.

W. Maynard (Engl. Pat. Nr. 6982, 1884) verbrennt Schwefel in Schalen, welche in einer Kammer aufgestellt sind, und saugt die Gase aus dieser durch ein Schwanenhalsrohr ab, welches von der Kammerdecke in einen geschlossenen Kasten führt, der durch einen Trichter mit einem anderen darunter befindlichen Kasten verbunden ist. In diesen Trichter, dessen Seiten mit Rillen versehen sind, wird Wasser eingeleitet, welches beim Herum- und Hinablaufen einen Strudel bildet und die Gase aus der Verbrennungskammer absaugt. (Augenscheinlich soll diese Vorrichtung nicht zur Schwefelsäurefabrikation, sondern zur Darstellung einer Lösung von schwefliger Säure dienen.)

Der auf S. 188 abgebildete Apparat von Gebrüder Körting (Fig. 39 und 40) dient zur Darstellung kleinerer Mengen von schwefliger Säure zum Bleichen, für Leimfabrikation, für Saturation von Zuckersäften u. s. w. *A* ist eine gußeiserne Retorte mit einer durchlöcherten Schale *a*, in welche der Schwefel kommt. *B* ist ein aus Hartblei gefertigter Körting'scher Injector, welcher mittelst eines Dampfstrahles Luft durch die Löcher *bb* nach *A* einsaugt und den Schwefel zur Verbrennung bringt. Die Dämpfe müssen nach unten in das innere Rohr des gußeisernen Kühlers *C* treten, in dessen ringförmigen Raum Kühlwasser von unten eintritt und oben wieder abläuft. Der Kasten *D*, auf welchem der Kühler steht, hält sublimirten Schwefel und andere Verunreinigungen zurück, und von hier führt ein Rohr das gereinigte Schwefeldioxyd nach dem Orte, wo es verbraucht werden soll.

Folgende Analyse des Verbrennungsrückstandes aus den Schwefelöfen rührt von Richardson her (aus Richardson and Watt's Chemical Technology, vol. I, part. V, p. 198):

Natriumsulfat[1]	13,77
Calciumsulfat[2]	28,49
Calciumsilicat[2]	15,91
Natriumsilicat	1,10
Eisenoxyd und Thonerde	2,80
Wasser und Schwefelsäure[1]	13,05
Unlöslich	24,29
	99,41

Eine besondere Abkühlung der Gase ist in den einfachen, älteren Schwefelöfen in der Regel nicht nur unnöthig, sondern sogar schädlich, so daß z. B. bei dem in Fig. 29 gezeichneten Ofen das verticale Eisenrohr, welches die Gase in

[1]) Das Natriumsulfat und die freie Schwefelsäure (vielmehr die als primäres Natriumsulfat vorhandene) rühren augenscheinlich vom Ueberschäumen der Salpetersäure her.

[2]) Der Kalk stammt jedenfalls theilweise von den Ziegelwänden des Ofens.

die Kammer leitete, durch Ummauerung vor Abkühlung geschützt werden mußte. Selbst wo man gar keine Abkühlung durch Vorwärmer, Dampfkessel ꝛc. stattfinden läßt, kommen die Gase oft nur 100 bis 120° warm in das Abzugsrohr, was nur eben hinreicht, um die Salpetersäure sich nicht condensiren zu lassen, ehe sie in die Kammern gelangt — eine durchaus zu vermeidende Erscheinung. Wo man Wasserbehälter, Säurepfannen ꝛc. anwendet, soll die Temperatur des Gases zuweilen gar auf 40° herabkommen; in diesem Falle wird man unbedingt davon absehen müssen, den Salpeter in den Schwefelöfen zu zersetzen, und nur flüssige Salpetersäure für die Kammern verwenden können. Bei dem Blair'schen oder Glover'schen continuirlichen Ofen jedoch steigt die Temperatur viel höher und muß, wie beschrieben, für Abkühlung gesorgt werden, wenn man nicht, was weit besser ist, die Hitze der Gase in einem Gloverthurm oder sonst wie nützlich verwendet.

B. Die Erzeugung von schwefliger Säure aus Schwefelkiesen.

1. Zerkleinerung des Schwefelkieses.

Der Pyrit, so wie er in den Handel kommt, ist allerdings immer schon so rein, daß eine Scheidung von Gangart nicht nothwendig wird; dies ist nur der Fall bei dem aus Kohlen ausgelesenen Kiese, welcher aber nicht eigentlich hierher gehört, da es dabei sich nur um ein local gebrauchtes Nebenproduct handelt.

Dagegen ist allerdings eine Zerkleinerung der größeren Stücke zur vollständigen Abröstung des Pyrits unbedingt erforderlich, und geschieht immer in den Fabriken selbst, ausgenommen einige Fälle, wo die Fabriken schon aus der Grube direct Grubenklein (Schlich) beziehen. Die Mehrzahl der Fabriken lassen den Kies durch Handarbeit zerkleinern, wobei verschiedene Sorten sich sehr verschieden verhalten. Am härtesten sind die norwegischen Kiese; man muß bei diesen die großen Stücke mit Zuschlaghämmern von 10 kg Gewicht zerschlagen, was eine sehr mühsame Arbeit ist. Nächstdem kommt der Siegener Kies, welcher schon viel leichter zu zerkleinern ist. Noch leichter geht dies bei dem spanischen und portugiesischen und einigen französischen Kiesen: es fällt aber dabei schon sehr viel Kleines (10 Proc. und mehr). Am weichsten sind einige Sorten des Pyrits von Chessy, welche aus lose an einander hängenden Krystallindividuen bestehen, und beim Schlage mit dem Hammer in Pulver zerfallen; auch in Spanien kommen ähnliche grobkrystallinische Erze vor. Diese Erze sind sehr unangenehm für die Verwendung als Stückkies.

Man zerkleinert in England im Allgemeinen die Erze soweit, daß sämmtliche Stücke durch ein Sieb mit etwa $7^1/_2$ cm Maschenöffnung gehen. In Oker erlaubt man nur Stücke von höchstens 3 cm Seite für die Rostbrenner und solche von 6 cm Seite für die Schachtöfen. Auf der anderen Seite sucht man so wenig wie möglich Kleines zu machen; das zerschlagene Gemenge muß noch einmal gesiebt werden, um das Kleine auszuhalten, und zwar nehmen manche Fabriken die Maschenöffnung des Siebes gleich 12 mm, andere nur gleich 6 mm. Was auf dem Siebe bleibt, ist Stückkies (Stuferz); was durchfällt, ist Kleines, Schlich oder Staub; beide müssen besonders behandelt werden. Es ist sehr wichtig, daß

das Erz weder in zu großen noch zu kleinen Stücken angewendet werde; im ersteren Falle brennt es sich nicht ganz durch; es bleiben rohe Kerne im Inneren der Abbrände, wie man nach deren Zerschlagung leicht sieht; auch werden diese großen Stücke beim Rösten zu heiß und können, unter Bildung von FeS, schmelzen und schlacken, worüber später Genaues gesagt werden wird. Wenn die Stücke aber wieder unter eine bestimmte Größe sinken, so verwehren sie den Zutritt der Luft in zu hohem Grade, und ähnliche Resultate treten ein, wie im vorigen Falle.

Augenscheinlich kann man Pyritöfen nur dann in möglichst vortheilhafter Weise betreiben, wenn das Erz in möglichst gleichförmig großen Stücken gebrannt wird, und es wäre daher das Beste, obwohl es praktisch kaum durchführbar ist, das zerkleinerte Erz in eine Anzahl von verschiedenen Korngrößen zu sondern, und diese in verschiedenen Oefen zu brennen. Am besten erhellt dies aus folgender Beweisführung, entnommen einem Vortrage von Hurter über die Fabrikation der Schwefelsäure (Liverpool 1882, S. 5): „Der Erfolg der ganzen Operation beruht auf einem regelmäßigen continuirlichen Zufluß von Schwefligsäure. Wenn ein chemischer Vorgang, wie es die Verbrennung ist, stattfindet, so hängt die Geschwindigkeit, mit der der Vorgang sich abspielt, in erster Linie von der Berührungsoberfläche zwischen Brennstoff und Luft ab, in zweiter Linie von der Geschwindigkeit der Luft. Die Berührungsoberfläche ist natürlich gleich der Summe der Oberflächen der einzelnen Stücke, welche die auf dem Roste liegende Schicht bilden. Für eine bestimmte Luftgeschwindigkeit braucht man eine bestimmte Oberfläche, um die gewünschte Zusammensetzung der Verbrennungsproducte zu erzielen. Für eine bestimmte Tiefe der Schichte braucht man eine bestimmte Luftgeschwindigkeit, aber ebenso eine bestimmte Korngröße des Materials, da hiervon die Berührungsoberfläche abhängt, und wenn die letztere verändert wird, so muß entweder die Tiefe der Schicht, oder die Luftgeschwindigkeit, oder beides, im Verhältniß dazu abgeändert werden, um die richtige Zusammensetzung des Gases zu erzielen.“

Wegen der großen Mühe und Arbeit, welche das Zerkleinern von Schwefelkies verursacht, hat man schon seit Jahren die mechanischen Steinbrechmaschinen für diese Arbeit eingeführt, welche zunächst zum Zerschlagen von Chausseesteinen für macadamisirte Straßen bestimmt worden waren. Die beste dieser Maschinen ist die von Blake, welche von der Maschinenfabrik von Marsden in Leeds gebaut wird und durch die Figuren 41 und 42 (a. f. S.) veranschaulicht wird.

Die Maschine wird in verschiedenen Größen angefertigt und variirt dem entsprechend sowohl in ihrer Leistungsfähigkeit, als auch in der Größe der durch sie zu bewältigenden Steine.

A und *B* sind die beiden activen Theile, die „Backen“ (jaws) oder „Laden“ der Quetsche. *A* steht fest und vertical, *B* ist beweglich und schließt mit *A* einen circa 72° messenden Winkel ein, indem sie um die festliegende Axe *D* in kleinen Schwingungen oscillirt. Diese Bewegung wird der Backe *B* durch den Kniehebel *EE'* mittelst des Kurbelgetriebes *GH* von der Schwungradwelle *H* aus mitgetheilt, und zwar so, daß der Kniehebel die Backe *B* gegen die aufgegebenen Steine drückt, während der Rückgang von *B* durch die Gummi-

feder *F* bewirkt wird. Der Kniehebel ist mittelst der hinter dem Schenkel *E'* liegenden Keilvorrichtung *N* verstellbar. Die Walze *C* bewirkt das regelmäßige

Fig. 41.

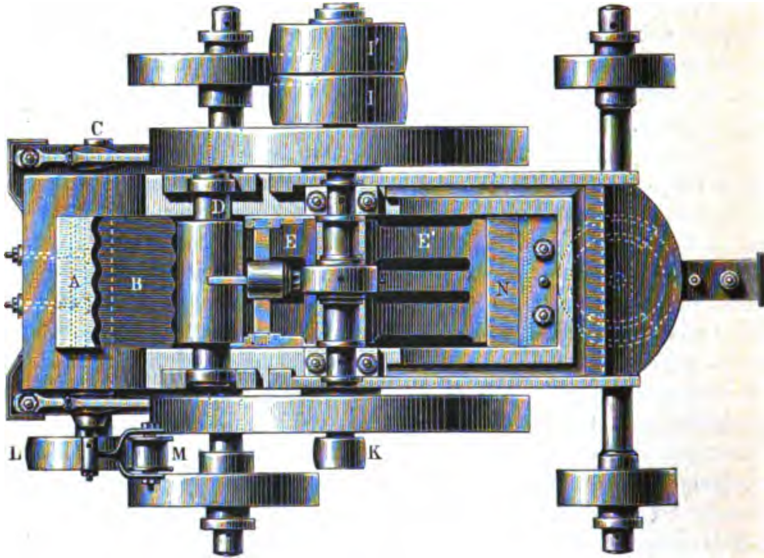
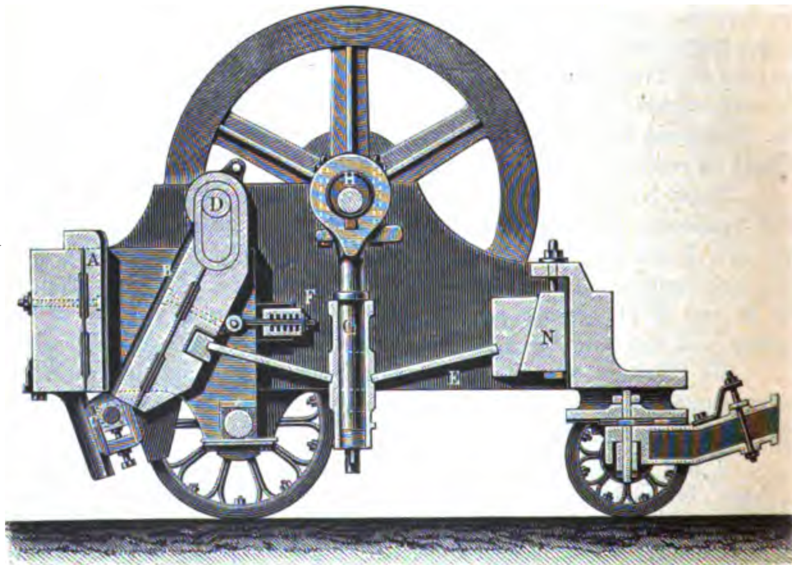


Fig. 42.

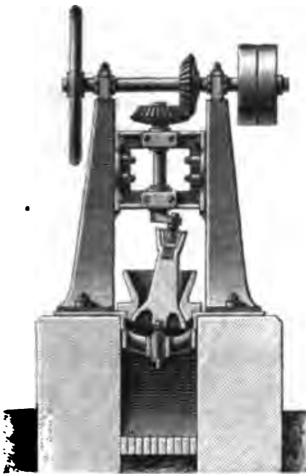


Auswerfen der zerkleinerten Steine und erhält ihre Bewegung durch Riemenbetrieb von der Hauptwelle *H* aus mittelst der Scheiben *K* und *L* nebst der

Spannrolle *M*. Der Betrieb der Schwungrad- und Kurbelwelle *H* geschieht durch Riemenbetrieb, wofür die Fest- und Losscheibe *I* und *I'* angebracht sind. Unten endigt die Maschine in einen vierrädrigen Wagen. Sie macht starkes Geräusch und ist Reparaturen ziemlich viel ausgesetzt, doch sind die hauptsächlich leidenden Theile, die „Backen", zum leichten Auswechseln eingerichtet.

Die Blake'sche Maschine ist von Broadbent & Son zu Stalеybridge dadurch verbessert worden, daß zum Zurückziehen der Backen an Stelle der in Kautschuk eingebetteten Spiralfeder eine einfache, leicht adjustirbare Hebelverbindung mit dem Druckarm des Kniehebels angewendet wird; dadurch wird der mit der ursprünglichen Arbeitsart verbundene Kraftverlust vermieden. Leistung je nach Größe der Maschinen 40 bis 130 Tons in 10 Stunden; Preis 140 bis 375 Pfd. Sterl. (= 2800 bis 7500 Mk.) (Dingl. polyt. Journ. **224**, 249). Zu Oker (nach Bräuning) betreibt eine Dampfmaschine von 12 Pferdestärken zwei terrassenförmig über einander stehende Brecher, von denen der obere die groben Stücke empfängt, der untere sie zu dem dortigen Kiesbrennerformat zerkleinert. Die Leistung ist dort bei harten Erzen, wenn man bis zu 3 cm Seite der Stücke heruntergeht, nur 25 Tons, dagegen 50 Tons täglich bei milderen Erzen und größerem Format (6 cm Seite) für die Schachtöfen.

Fig. 43.



Eine neue Zerkleinerungsmühle ist von Motte in Dampreny bei Charleroy erfunden worden und wird von der Märkischen Maschinenanstalt in verbesserter Gestalt (Fig. 43) gebaut (Deutsch. Pat. vom 16. Octbr. 1877). Ihr Princip ist das einer eigenthümlichen Reibschale mit hohlem Boden; eine Keule wirkt darin in zermalmender Weise (Dingl. polyt. Journ. **227**, 58).

Neuere Steinbrechmaschinen sind u. A. folgende: Diejenige von Durand und Chaptal, bestehend aus einer Anzahl von Hämmern, die an einer horizontalen Welle angebracht sind. Sie soll weniger Staub als andere verursachen. Die kleineren brechen 8 bis 25 Tons in 10 Stunden mit zwei bis drei Pferdestärken, die größeren 80 bis 130 Tons mit sechs Pferdestärken.

Vapart's Schleudermühle (Adresse: Chênée, Vieille Montagne) arbeitet mit Centrifugalkraft.

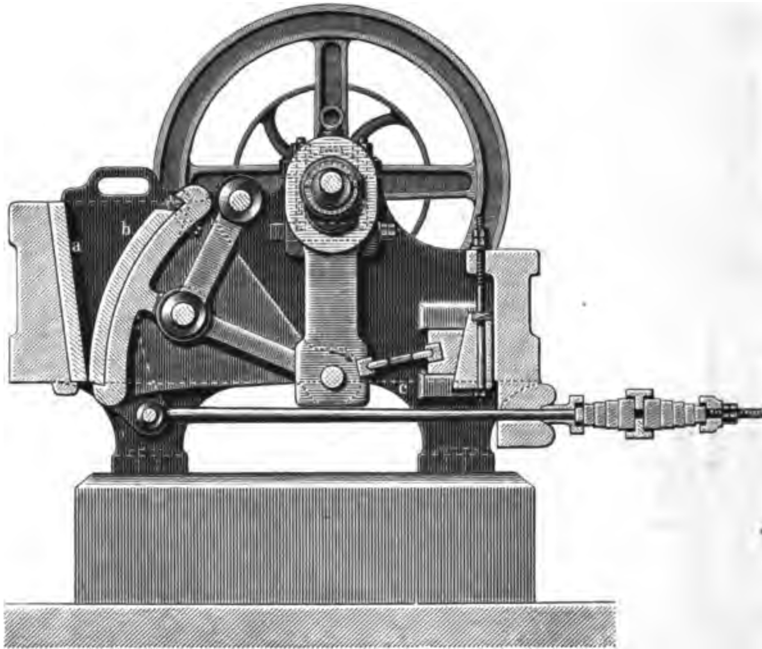
Die Maschinenbauanstalt Humboldt zu Köln (Deutsch. Pat. Nr. 1906) will mit ihren Maschinen für gleiche Kraft doppelt so viel als die früheren leisten.

Vergl. auch Brown (Scient. Amer. 1879, p. 124) und Welter (Deutsch. Pat. Nr. 7494).

Selbst in einigen großen Fabriken zieht man es vor, von Steinbrechmaschinen abzusehen, hauptsächlich aus zwei Gründen. Der erste ist, daß sie mehr Grus und Staub machen, als die Zerkleinerung von Hand; doch scheint dieser Grund

nicht mehr viel Gewicht zu haben, seitdem man das Pyritklein noch vortheilhafter als die Stücke brennen kann. Ein anderer Grund ist der, daß es in

Fig. 14.



größeren Fabriken stets eine Anzahl von Leuten giebt, welche für andere Arbeit invalidirt, oder welche zeitweise unbeschäftigt sind, die man aber sehr gut zum Steinbrechen anstellen kann.

2. Stückkiesöfen.

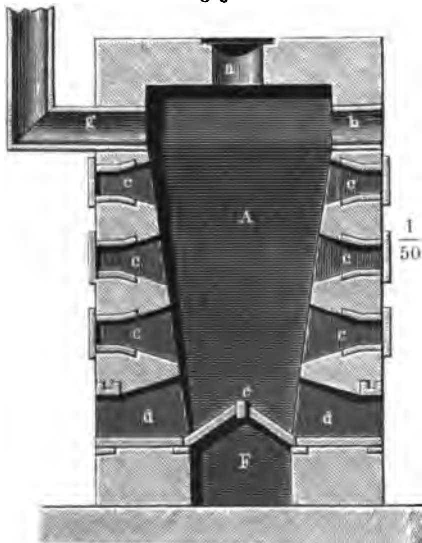
Bei den zum Rösten von Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation bestimmten Oefen hat man zunächst zwischen solchen zu unterscheiden, die zum Brennen von Stückkies, und solchen, die für pulverförmigen Kies (Schlich) bestimmt sind. Es ist durchaus nöthig, beide Sorten auseinander zu halten und ganz verschiedene Apparate oder mindestens andere Verfahren für sie anzuwenden, denn wenn das zerkleinerte Erz ohne Absieben des Pulvers in die Röstöfen gestürzt würde, so würden sich die Luftcanäle, welche immer zwischen den Stücken bleiben müssen, bald theilweise mit Pulver zusetzen; dadurch würde die Luftzuführung ganz unregelmäßig; es bilden sich Schlackenkuchen (Sauen) und eine regelmäßige Arbeit ist dann völlig unmöglich. Außer dem bei der Zerkleinerung fallenden gröberen und feineren Pulver giebt es noch im Handel eine große Menge von solchem, welches durch nasse Aufbereitung gewonnen wird, also von vornherein als „Schlich" auftritt.

Wenn kupferiger Kies ohne Rücksicht auf die Verwerthung des Schwefels geröstet wird, nur zum Zwecke der Gewinnung des Kupfers, so werden meist gar keine Oefen dazu verwendet, sondern das Erz wird in „Haufen“ oder „Stadeln“ geröstet. Dies geschieht in sehr großem Maßstabe in Südspanien; aber der dadurch der Gesundheit und der Pflanzenwelt zugefügte Schaden war so groß, daß ein Gesetz erlassen wurde, um die Fabrikanten zur Abstellung des Uebelstandes zu zwingen. Verschiedene Vorschläge sind nun gemacht worden, um der Nothwendigkeit zu entgehen, eine entsprechend große Menge von geschlossenen Oefen mit Zubehör zu erbauen. Nach Fleming (Engl. Pat. Nr. 10153, 1887) soll man über dem Rösthaufen und noch bis zum oberen Drittel der Seiten hinab, soweit Gase entwickelt werden, eine inwendig mit Theer angestrichene und oben mit einem schlecht leitenden Material bedeckte eiserne Haube anbringen, welche mittelst Ketten an zwei Paaren von Krahnpfählen aufgehängt und durch Eisensteifen verstärkt ist. An einem Ende der Haube befindet sich ein Rohr, durch welches die Röstgase in Condensationscanäle geführt werden, wo sich arsenige Säure niederschlägt, worauf dann die Gase in Bleikammern gehen. Wenn zu viel Luft dabei ist, läßt man die Gase noch durch Röstöfen gehen; im umgekehrten Falle läßt man Luft durch Schieber in den Canälen zutreten. (Abgesehen von allen anderen Einwürfen gegen dieses Verfahren darf man auch sagen, daß die mit Theer angestrichene Eisenhaube nur eine sehr kurze Lebensdauer haben würde.)

Die Verbrennung des Stückkieses für die Schwefelsäurefabrikation findet stets in solcher Weise statt, daß die Verbrennungswärme zur Unterhaltung des Processes ohne Anwendung von besonderem Brennstoff ausgenutzt wird. Dies geschieht vermittelst Schachtöfen, welche auch in Deutschland häufig mit dem englischen (oder eigentlich keltischen) Worte „kiln“ bezeichnet werden. In der 1. Aufl. d. W. 1, 133 bis 136 sind die älteren, jetzt verlassenen Formen von Pyritöfen abgebildet und beschrieben, wie derjenige von Farmer, die erste Form der Schachtöfen ohne Rost, die Kilns zu Oker zum Rösten der Erze vom Rammelsberg. Diese Oefen (außer demjenigen von Farmer) besitzen keinen Rost; man braucht sie noch zum Abrösten von armen Erzen, Bleistein u. dergl., aber nicht zur eigentlichen Schwefelsäurefabrikation, für welchen Zweck man allgemein dazu übergegangen ist, den Kiesöfen einen Rost mit darunterliegendem Aschenfall zu geben. Die darin liegende Verbesserung im Gange der Oefen ist in der That sehr groß. Wo die Luft nur durch eine Schicht von abgeröstetem Kies (Abbränden) hindurchtreten muß, da ist an die Regulirung ihrer Quantität auf diesem Wege gar nicht zu denken; eine solche kann dann nur durch Schieber am anderen Ende des Ofens geschehen. Wichtiger noch ist es, daß die Vertheilung der Luft im Ofenraume dabei eine sehr unregelmäßige ist; je nach dem größeren oder geringeren Widerstande, den einzelne Stellen darbieten, wird die Luft durch die Kiesschicht sehr ungleichmäßig durchstreichen, und zwar gerade da am wenigsten, wo am meisten Kies liegt, wo man sie also am meisten gebraucht. Die Anbringung eines Rostes und verschließbaren Aschenfalls ändert die Sachlage dahin, daß schon durch die Aschenfallthür nur ein bestimmtes Luftquantum zugelassen wird, und daß ferner diese Luft sich zu-

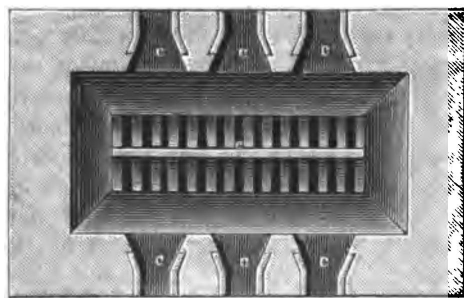
nächst gleichförmig unter dem Rost vertheilen und über den ganzen Querschnitt des Ofens hin aufsteigen muß. Dadurch sind dann, bei viel vollständigerer Durchschnittsröstung der Kiese, reichere Gase zu erzielen, was mit einem besseren Kammerbetriebe, höherer Ausbeute an Schwefelsäure und geringerem Verbrauche von Salpeter gleichbedeutend ist. Ferner wird die Operation des Ausziehens eine viel regelmäßigere, und gewährt größere Garantie, daß nicht unverbrannter Kies mitkommt. Endlich kommt es nicht so oft vor, daß im Ofen sich Schlackenkuchen oder Sauen bilden, obwohl bei mangelhafter Führung dies auch bei Rosten sehr bald eintreten wird.

Fig. 45.



An die Einführung der Roste schlossen sich später andere Verbesserungen; zunächst eine Verringerung der Höhe der Kiesöfen, welche sie sehr viel handlicher für das Bearbeiten machte, und namentlich bei leichter schmelzbaren Erzen äußerst günstig wirkte, obwohl man dabei an manchen Orten bis zu dem anderen Extreme gar zu dünner Kiesschichten gegangen ist. Ferner wurde namentlich auch die Art der Salpetereinführung verbessert, welche bei vielen Oefen noch neuerdings ein wunder Punkt gewesen ist. Die Mischung von Salpeter und Schwefelsäure schäumt sehr leicht über, und das überfließende saure Natriumsulfat ist, wenn es in den Ofen gelangt, nicht nur so gut wie verloren, sondern stört den Zug in den Pyritöfen und vermag deren Inhalt zu steinharten Massen zusammenzukitten, welche erst nach Niederreißung der Vordermauer mit unsäglicher Mühe entfernt werden können. Andere Verbesserungen werden sich an ihren Stellen ergeben.

Fig. 46.



Einen Uebergang von den metallurgischen Schachtöfen zu den heutigen Rostöfen bilden die Freiberger Kilns für Röstung von Rohstein mit 20 bis 21 Proc. Schwefel (900 bis 1000 kg in 24 Stunden), Fig. 45 u. 46 (aus Muspratt-Stohmann's techn. Chemie, 3. Aufl., 6, 210). *A* Ofenschacht, *a* Einsatzöffnungen, 32 cm weit, mit Eisenplatten bedeckt und auf diese 32 bis 64 cm Rohstein gestürzt. *b* drei größere Raumöffnungen, 38 cm lang, 32 cm hoch, *c* drei Reihen Canäle, in jeder Reihe drei kleinere Raumöffnungen, 21 cm lang

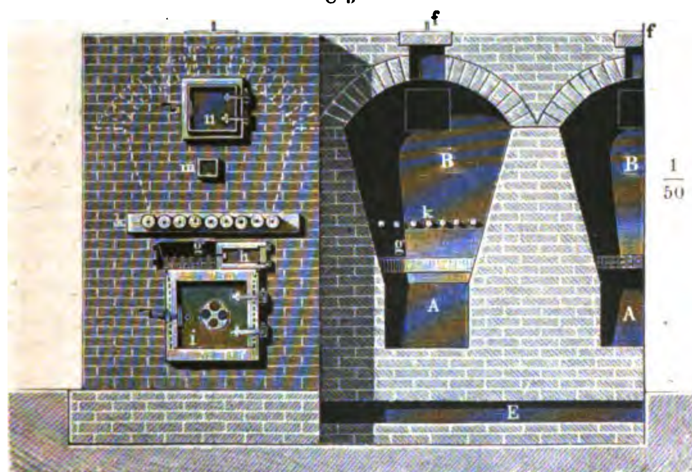
und $10^{1}/_{2}$ cm hoch, *d* drei Ausziehöffnungen auf jeder Seite, 64 cm lang und 32 cm hoch, *e* Sattelrost, *F* Luftzuführungscanal, *g* Canal zur Abführung der schwefligen Säure. Der Sattelrost dient namentlich dazu, um Luft in die Schachtmitte zu führen, wohin sie immer schwerer als an den Seiten entlang dringt.

In der 1. Aufl. d. W., S. 138 bis 140 sind die früheren belgischen Herdöfen und die Marseiller Oefen (letztere mit Abbildungen) beschrieben, welche wir hier übergehen, da sie unrichtig construirt und veraltet sind.

Wir nähern uns den heutigen Constructionen schon mehr durch den Freiberger Röstofen, Fig. 47 bis 49.

Fig. 47 stellt den Aufriß nach *cd* und *de* des Grundrisses, Fig. 48 (a. f. S.), im Maßstabe von $^{1}/_{50}$ dar, Fig. 49 (a. f. S.) einen Verticalschnitt nach *ab* des Grundrisses. Die Construction ist besonders für leicht brennbare Kiese geeignet. *B* ist der Ofenschacht; die Kiese werden durch die mit gut schließendem Deckel versehene Oeffnung *f* in den Ofen geschüttet. Der sie tragende Rost *g*, welcher

Fig. 47.



noch die Form eines Dampfkesselrostes zeigt, ist geneigt, um das Herausziehen der Abbrände durch die Thür *h* zu erleichtern. Die kleineren Stückchen fallen durch den Rost in den Aschenfall *A* und werden von Zeit zu Zeit durch die zugleich mit Löchern für den Luftzufluß versehene Thür *i* herausgezogen. Etwa 0,25 m über dem Rost ist die Stirnwand des Ofens mit einer horizontalen Reihe von Löchern *k* versehen, in welche Stopfbüchsen mit beweglichen runden Stangen von Eisen *l* eingelegt sind. Diese können zum Auflockern der Kiese gebraucht werden (was sie wohl wegen der runden Form in sehr unzureichender Weise thun werden); auch dienen sie beim Herausziehen der Abbrände zur Unterstützung des darüber liegenden Kieses. Die Thür *m* dient zur Beobachtung der Verbrennung (welche man doch nur oben richtig beurtheilen kann) und zur Einführung von Eisenstangen, wenn die Kiese aufgebrochen werden müssen. Die größere Oeffnung *n*, ebenfalls mit Thür, dient zu demselben Zwecke, und auch

zum Einsetzen der Salpetertöpfe in den Canal *C* (wegen des weiten Raumes von *B* eine sehr mühsame Arbeit, mit großer Gefahr den Inhalt der Töpfe zu

Fig. 48.

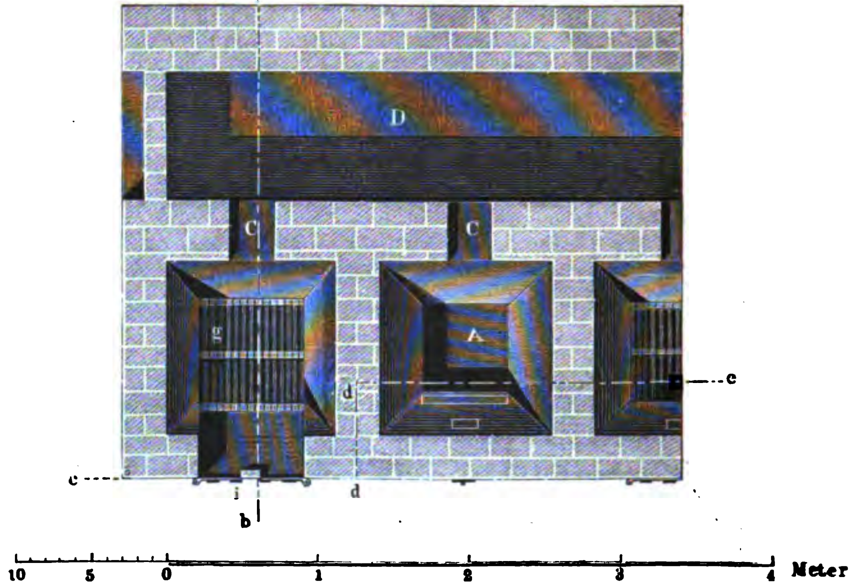
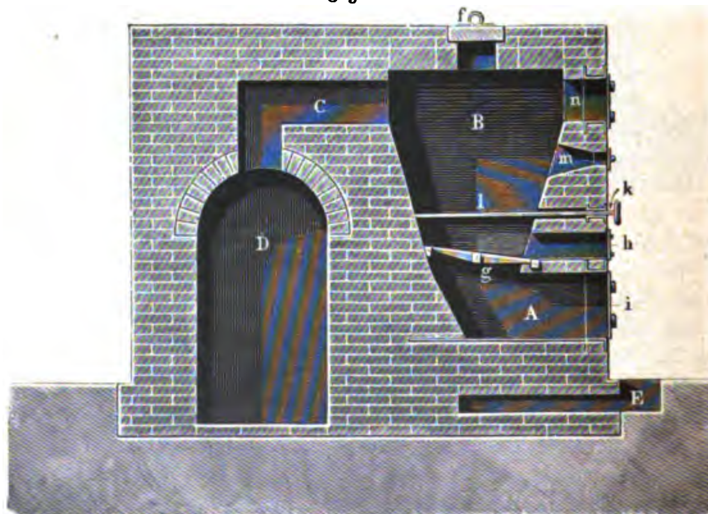


Fig. 49.



verschütten). Die Gase gehen durch *C* zunächst in den weiten Hauptcanal *D*, welcher in Freiberg über 100 m lang ist, in welchen sie Flugstaub und besonders

arsenige Säure absetzen, und von da in die Bleikammern. Der Canal *E* dient zur Abhaltung der Bodenfeuchtigkeit von den Kiesöfen.

Während man auf dem Continent noch zwischen den Extremen der Schachtöfen und Herdöfen hin und her schwankte, hatte sich in England schon längst (etwa seit 1860 oder 1862) eine Art Mittelform herausgebildet, von der man bis jetzt daselbst in keinem wesentlichen Stücke abzugehen Ursache gehabt hat und welche sich auch auf dem Continente vielfach eingebürgert hat. Die englischen „Pyrites burners“ haben einen mäßigen Horizontalquerschnitt, etwa 1,20 bis 1,50 m Breite und 1,35 bis 1,8 m Tiefe (von vorn nach hinten) in der Ebene des Rostes (Oefen mit nur 1 qm Querschnitt, wie sie in mehreren neueren technischen Werken als gewöhnlich in England angegeben werden, hat der Verfasser nirgends gesehen). Die Innenwände des Ofens steigen zuweilen ganz senkrecht auf; öfters jedoch läßt man die beiden Seitenwände und die Hinterwand nach oben bis zur Höhe der Arbeitsthür ein wenig schräg zurücktreten, jedoch kaum jemals mehr als $22^1/_2$ cm, häufig nur 15 cm der Breite nach, und halb so viel von vorn nach hinten; darüber steigen die Wände wieder senkrecht bis zur Gewölbehöhe auf. Die viel dünnere (22 cm), außen fast immer mit einer Gußeisenplatte von 25 bis 37 cm Dicke bekleidete Vorderwand steigt senkrecht auf und ist von den verschiedenen Arbeitsöffnungen durchbrochen. Der Aschenfall besitzt entweder senkrechte Wände oder ist nach unten etwas zusammengezogen, um das Ausräumen der Abbrände zu erleichtern. Die Tiefe des Aschenfalles wechselt von 40 bis 60 cm; das Niveau der Arbeitsthür, welches die Höhe der Pyritschicht bestimmt, findet sich zwischen 52 und 75 cm über dem Roste schwankend; jedoch ist 52 cm, nach Erfahrungen des Verfassers und übereinstimmenden Ansichten der englischen Techniker, zu wenig und 75 cm zu viel, wenigstens bei Erzen von Durchschnittsqualität; das richtige Mittel liegt zwischen 61 und 71 cm, aber näher der oberen Grenze. In den Oker'schen Fabriken wendet man nur eine Beschickungssäule von 0,47 m Höhe an (Bräuning), was vielleicht durch die geringere Korngröße der Erze veranlaßt wird. Auch sonst habe ich in Deutschland überwiegend geringere Schichthöhen, gewöhnlich 50 cm und selbst bis 40 cm hinunter, gefunden; als Grund dafür wird meist die Furcht vor Sauenbildung angegeben, was durch die englischen Erfahrungen mit den gleichen Erzen als unbegründet erwiesen wird. Die Höhe vom oberen Niveau der Pyritschicht bis zum Widerlager des Deckgewölbes beträgt gewöhnlich etwa ebensoviel wie diejenige der Arbeitsthür (24 bis 30 cm) und bis zum Scheitel des Gewölbes weitere 20 bis 33 cm. Dies Deckgewölbe selbst ist entweder (wie allgemein in den Newcastler Fabriken) seitlich gesprengt, also von einer gemeinschaftlichen Trennungswand zweier Brenner zur anderen, mit dem Vortheil einer großen Entlastung der Mauern und bequemeren Arbeitens durch die Arbeitsthüren hindurch; oder (wie in Lancashire gebräuchlich) von vorn nach hinten, was jedoch mehr nur in dem Falle anzurathen ist, wo zwei Reihen von Brennern mit der Rückseite an einander gebaut sind, und wo man dann das Gewölbe über beide Reihen zugleich, mit einer Stützwand in der Mitte, sprengt (s. Fig. 63 a. S. 210). Das Erbauen der Oefen in zwei mit dem Rücken an einander stoßenden Reihen empfiehlt sich übrigens, wo es die Localverhältnisse erlauben, auch bei seitlicher Sprengung der Gewölbe ganz entschieden; man spart

dabei eine Rückwand vollständig, hält die Wärme besser zusammen und kann einen gemeinschaftlichen Gascanal anwenden.

Der Gascanal befindet sich bei den englischen Brennern immer oben auf denselben, indem bei jedem derselben im Gewölbe ein Loch von etwa 10 bis 13 cm im Quadrat ausgespart ist, welches in den Canal führt. Diese Füchse sind nicht immer mit Registern versehen, sondern es ist oft nur durch allmälige Vergrößerung der Oeffnung bei größerem Abstande der Einzelöfen von dem Hauptcanal für gleichmäßigen Zug gesorgt. Der Canal selbst kann aus Ziegeln mit Theermörtel gemauert und mit Thonfliesen bedeckt werden; solider ist es jedoch, und in fast allen neueren Fabriken gebräuchlich, die Vorderplatte des Ofens gleich hoch genug zu machen, um auch mit für den Gascanal zu dienen; dieser ist dann durch ein zweites, in etwa 15 bis 30 cm Entfernung über dem ersten angebrachtes Gewölbe gebildet, welches sich über die ganze Breite des Brenners fortzieht. Besondere Sorgfalt wird auf die Thüren verwendet, wie dies weiter unten bei den Specialzeichnungen ersichtlich sein wird.

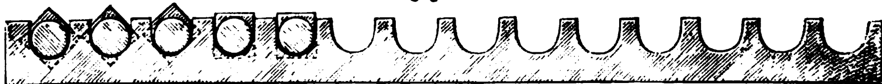
Die hauptsächlichste Eigenthümlichkeit der englischen Kiesöfen jedoch, und die, welche sich auch ohne ihre übrigen Constructionsdetails in fast allen continentalen Fabriken eingeführt hat, beruht auf der Anwendung von eckigen (meist quadratischen, seltener oblongen) Roststäben, welche in Lagern drehbar sind und je nach ihrer Stellung einen engeren oder weiteren Zwischenraum zwischen sich lassen. (Nach Hasenclever und Hofmann's amtl. Bericht 1875, 1, 158 sind schon seit 1848 drehbare Roststäbe in Frankreich angewendet worden.) Fig. 50 stellt

Fig. 50.



einen solchen Roststab für sich dar, wobei man die Stellen bemerkt, welche kreisrund geschmiedet resp. gegossen sind, um in den betreffenden Aushöhlungen der Rostträger mit Leichtigkeit sich drehen zu können. Bei Anwendung von Stäben, welche 50 mm im Quadrat halten, macht man sie meist von Schmiedeeisen (Quadrateisen); die oblongen Roststäbe, welche 50 × 75 mm im Querschnitt haben, und bei der Aufrechtstellung einen größeren Zwischenraum zwischen einander lassen, eignen sich eben darum besser für gröber zerbrochene Kiese, und sind meist gegossen. Die Roste ruhen auf gußeisernen Trägern von der Gestalt, wie sie Fig. 51 zeigt; es sind davon bei den flacheren Oefen (1,35 bis 1,50 m von

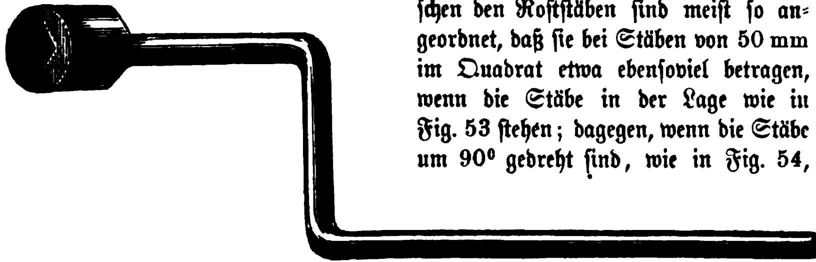
Fig. 51.



vorn nach hinten) zwei, bei den tieferen (1,60 bis 1,80 m) zuweilen drei angebracht, wonach sich natürlich auch die Zahl der behufs des Umdrehens abgerundeten Stellen an den Roststäben richtet. Um die Stäbe nicht zu schwächen, wird der Durchmesser der runden Stellen bei den quadratischen Stäben fast ganz gleich der Seite des Quadrates, bei oblongen natürlich nur gleich der Schmalseite

gemacht. Jedenfalls bleibt das vorderste Stück des Roststabes, wo es aus dem Rostträger hervorsteht, quadratisch resp. oblong, damit es mit einem entsprechenden Schlüssel, Fig. 52, gefaßt und der Stab dadurch um seine Axe gedreht werden kann. Die Zwischenräume zwischen den Roststäben sind meist so angeordnet, daß sie bei Stäben von 50 mm im Quadrat etwa ebensoviel betragen, wenn die Stäbe in der Lage wie in Fig. 53 stehen; dagegen, wenn die Stäbe um 90° gedreht sind, wie in Fig. 54,

Fig. 52.



werden die Zwischenräume nur etwa 32 mm betragen. In einem anderen Beispiele aus der Praxis war der Durchmesser der Stäbe 32 mm, die lichte Entfernung in der geraden Stellung 36 mm, in der schiefen 25 mm. Wenn endlich die Lage wie in Fig. 55 ist, wo die Hälfte der Stäbe gedreht sind, so werden die

Fig. 53.



Zwischenräume zwischen beiden obigen Grenzen in der Mitte stehen, und da man jeden Stab einzeln nach Belieben stellen kann, so kann man sehr viele Combinationen hervorbringen. Für gewöhnlich nun stehen die Stäbe wie in Fig. 54, also sämmtlich mit der Diagonale in der Horizontalebene, oder mit möglichst

Fig. 54.



engen Zwischenräumen, so daß die Kiesstücke nicht durchfallen können; sobald man aber einen Theil des Kieses entleeren will, faßt der Arbeiter mit dem Schlüssel das vordere Ende eines Stabes und dreht ihn einige Male hin und her. Dabei wird einmal eine Art zerbrechender Wirkung auf die zwischen die Oberfläche

Fig. 55.

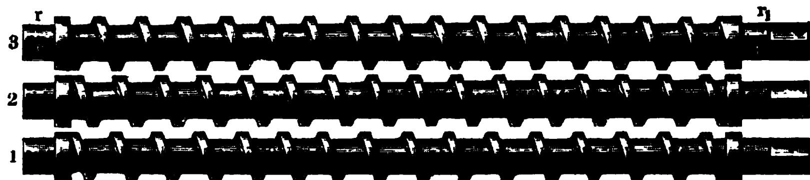


der Stäbe kommenden, ohnehin ziemlich morschen Abbrände ausgeübt, ferner werden die Zwischenräume momentan erweitert, und drittens wird beim Herumbewegen der Stäbe das zwischen ihnen Steckende gewaltsam nach unten herausgedrückt; man muß also ziemliche Kraft dabei anwenden. Zugleich wird durch die Wirkung des Schlüssels die Kiesschicht bis auf einige Höhe aufgerüttelt und gelockert. Der Arbeiter geht nun von einem Stabe zu dem anderen, wobei er

übrigens meist je einen überspringt, und schüttelt sie nach Augenmaß so, daß eine gleiche Menge von Abbränden über die ganze Oberfläche der Rostfläche entleert wird; was durchgeht, bleibt zunächst in dem Aschenfall liegen, bis die Zeit kommt (einmal alle 24 Stunden), die unterste Thür aufzumachen und den Abbrand fortzunehmen.

Eine neue Form von Roststäben, welche sehr große Vorzüge vor den gewöhnlichen eckigen Stäben haben sollen, ist von W. Helbig angegeben worden (Dingl. polyt. Journ. 227, 67) und wird in Fig. 56 veranschaulicht. Sie ist die eines schraubengangförmig eingedrehten Stabes von rechteckigem oder länglich elliptischem Querschnitt, oder die eines Rundstabes mit einem fest aufliegenden Schraubengewinde von geeignetem Querschnitt, am besten von Gußeisen. Die Steigung und der Querschnitt der Schraubengewinde richtet sich nach der Maximal- und Minimalkorngröße des Kieses, für welchen der Rost verlangt wird. Die Ansätze r und r_1 schützen den Stab vor dem Herausfallen aus seinem Lager. c ist der hintere Lagerzapfen des Roststabes, f der vordere mit quadratischer Verlängerung zur Aufnahme des Schlüssels. Die Zeichnung zeigt die Roststäbe in den verschiedenen Lagen zu einander. Stehen sie zu einander wie

Fig. 56.



1 zu 2, so bieten sie die kleinsten, wie 2 zu 3, die größten Oeffnungen. In beiden Fällen ist die freie Rostfugenfläche gleich groß, abweichend von den bisher gebräuchlichen Rosten. Nach Helbig besitzt seine Construction folgende Vortheile (welche zum Theil aber den gewöhnlichen Roststäben ebenso eigen sind): Die Roststäbe drehen sich wegen ihres kreisförmigen Querschnittes leichter; dabei findet kein Heben und Aufrütteln der Kiesschicht statt, und in Folge davon kein Voreilen unvollständig gerösteten Kieses. (Meines Erachtens ist das Aufrütteln des Kieses beim Drehen gerade wünschenswerth, um Zusammensetzen zu vermeiden.) Bei Klemmung durch größere Stücke kann man diese durch Anwendung von mehr Gewalt zerkleinern. Der Kies röstet sich wegen des gleichmäßigen Niederganges sehr gleichmäßig ab. In Folge der eigenthümlichen Auflagerung der Kopfenden kann keine Luft dort, also seitlich vom Roste, eintreten. Ohne Drehung fällt kein Kies heraus. Der nachtheilige Einfluß des Zerspringens der Kiese sei aufgehoben (wieso?). Daß bei jeder Stellung der Stäbe die Rostoberfläche stets gleich bleibt, ist von großer Wichtigkeit für die Gleichmäßigkeit der Abröstung. Man soll mit diesen Rosten Graupen ebensogut wie mit dem Walter'schen Ofen (s. unten) abrösten können (dies wird mir von einer großen Fabrik, welche den Helbig'schen Rost anwendet, bestätigt).

In Südfrankreich wendet man den englischen ganz ähnliche Oefen an, von 1,8 m Tiefe, 1,2 qm Rostoberfläche und 0,04 m Abstand zwischen den Rosten,

wenn sie vertical gestellt sind; man röstet Stückkies darin, gemischt mit 10 bis 15 Proc. „Klütten“, bis auf 2 bis 3 Proc. Schwefel ab (Favre, Monit. Scient. 1876, p. 270).

Sehr angenehm, aber selten zu finden, weil es eine complicirte Anlage auf und unter der Hüttensohle bedingt, ist es, wenn der Aschenfall tief genug ist, um einen eisernen Wagen einführen zu können, dessen Oberfläche der ganzen Oberfläche des Rostes gleich ist; natürlich muß dann auch die Thür des Aschenfalles über dessen ganze Breite und Höhe laufen. Die Abbrände fallen dann direct in diesen Wagen und können im Augenblicke herausgefahren werden; für gewöhnlich

Fig. 57.

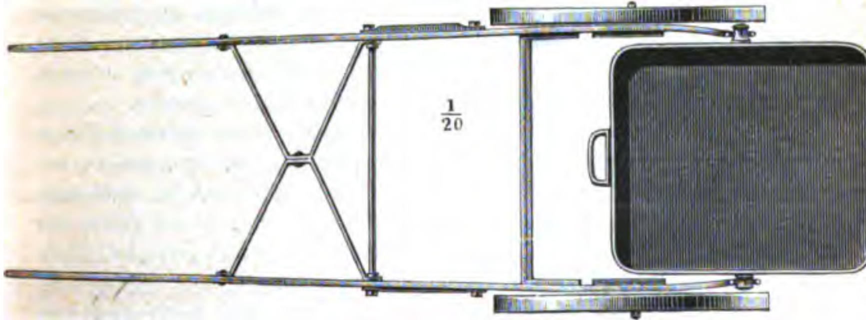
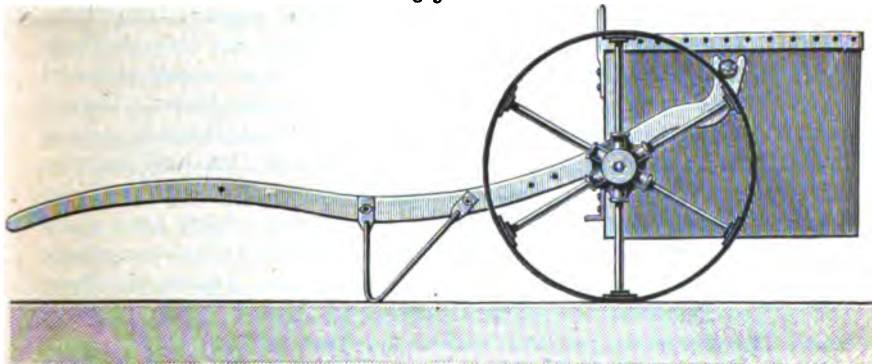


Fig. 58.



muß man sie mit Handarbeit herauskratzen, während welcher Zeit natürlich, bei offenstehender Thür, viel falsche Luft in den Brenner tritt. Wo nicht zwei Reihen von Oefen Rücken an Rücken gebaut sind, kann man auf der einen Seite beschicken, auf der anderen entleeren. Besonders erhebliche Vortheile bietet diese Einrichtung nicht, und sie nimmt viel Platz ein.

Statt der eben erwähnten Anlage, welche ein entsprechendes Tieferlegen der Sohle, Drehscheiben u. s. w. bedingt, kann man auch auf sehr einfachem Wege durch passende Aschenkarren zum Ziele kommen, wie solche z. B. von der Königin-Marienhütte in Cainsdorf geliefert werden und in Fig. 57 und 58 dargestellt

sind. Diese Karre besteht aus zwei Theilen, erstens einem viereckigen eisernen Kasten (610 × 710 × 560 mm) mit zwei Zapfen an seiner Oberkante, und zweitens einem starken, aber leichten, auf Rädern gehenden Rahmen, welcher mit Gabeln unter jene Zapfen faßt. In dem in der Zeichnung abgebildeten Zustande stellt das Ganze eine gewöhnliche eiserne Schiebekarre vor, mit der man auf jedem harten Boden fahren kann. Durch Aufheben der Handgriffe aber senkt sich zuerst der Kasten auf den Boden, dann lösen sich die Gabeln aus und der Rahmen kann zurückgefahren werden. Das Wiederaufnehmen des Kastens geschieht durch Unterfahren mit dem Räderrahmen und Niederdrücken der Handgriffe, so daß die Zapfen von den Gabeln erfaßt werden. Man kann nun dem Kasten eine solche Gestalt geben, daß er gerade in den Aschenfall des Pyritofens paßt, und die Abbrände bei geschlossener Aschenfallthür durch Schütteln der Roste direct in ihn entleeren. Natürlich empfehlen sich ähnliche Karren auch in vielen Fällen zum Entleeren gewöhnlicher Aschenfälle und zu anderen Zwecken.

Um nicht während des Schüttelns der Roststäbe den ganzen Aschenfall öffnen zu müssen, ist bei allen besseren Oefen die Einrichtung getroffen, daß in der Vorderplatte des Ofens ein Schlitz angebracht ist, durch welchen die nicht ganz bis vorn reichenden Roststäbe zugänglich sind; für gewöhnlich ist der Schlitz mit einer (besser in zwei horizontal neben einander befindliche Hälften getheilten) Thür bedeckt, welche nur während des Schüttelns geöffnet wird.

Zur Verhütung des Einströmens von falscher Luft und des Ausblasens von Gas beim Entleeren der Aschenfälle von Pyritbrennern macht Norrington (Engl. Pat. Nr. 4131, 17. Octbr. 1878) die Aschenfallthüren einer Ofenreihe in horizontalen Rahmen gleitend, verbindet sie sämmtlich durch (leicht auslösbare) Querstangen und bringt am Ende der Reihe eine Schraubenwinde an, so daß in $1/4$ Minute alle Thüren auf einmal horizontal hin und her bewegt und dadurch geöffnet oder geschlossen werden können. Letzteres geschieht jedesmal, wenn irgend eine der Arbeitsthüren zum Chargiren u. s. w. aufgemacht wird. Da mithin keine Luft, außer durch diese Thür selbst, eintreten kann, so findet durchaus kein Ausblasen von Gas statt. Die einzelnen Oefen brennen mit ganz gleichmäßiger Stärke (?). Auch soll dadurch (nach einem Privatschreiben des Erfinders an den Verfasser) bedeutend an Salpeter gespart werden; man verbrauche für 50 Tons Pyrit von 49 Proc. Schwefel per Woche nur $1/2$ Ton Natronsalpeter, und lasse höchstens $2^1/_2$ Proc. Schwefel im Rückstande. Wenn man in demselben Systeme 64 Tons Pyrit brenne, so werde $1^1/_4$ Pfd. Salpeter auf 112 Pfd. Pyrit verbraucht. Das Ausbringen an Vitriolöl (wohl nur sogenannte 66 grädige Säure) sei 3 Tons auf die Tonne verbrannten Schwefel. Der amtliche Bericht des Regierungsinspectors Dr. Ballard (Report of the Local Government Board for 1879, p. 180) spricht sich sehr günstig über obige Vorrichtung aus.

Nach Mittheilung von Herrn K. Walter in Mailand kann man folgendes einfache Mittel zur Verhütung des Ausblasens von Gas an den Arbeitsthüren bei der Beschickung anwenden. Man bringt unter den Kiesöfen einen mit dem Kamin in Verbindung stehenden Zug an, welcher während der Beschickung gerade hinreichend geöffnet wird, um das Ausblasen an den Arbeitsthüren zu verhindern.

So wird weniger Gas verloren und weniger Gestank verursacht, als sonst durch die Arbeitsthüren geschieht. Bei dieser Einrichtung brauchen die Aschenfälle nur lose vorgestellte Blechthüren zu haben. (In England würde selbst eine vorübergehende directe Verbindung der Oefen mit dem Kamin kaum gestattet werden.)

Bei richtig construirten Kiesöfen laufen sämmtliche Thüren, zum Beschicken, Umarbeiten, Schütteln der Roststäbe und Ausräumen der Abbrände, entweder in Nuthen horizontal hin und her, oder sie sind, was noch besser ist, auf Angeln gehängt, und der an die Vorderplatte angegossene Thürrahmen ist nach unten und manchmal auch nach der einen Seite schief hervortretend gemacht, so daß die Thür durch ihr Gewicht fest auf ihm aufliegt; da sowohl der Thürrahmen, als die auf ihn zu liegen kommenden Ränder der Thür selbst abgehobelt sind, so schließen die Thüren ohne Weiteres beim Auflegen fest und gasdicht, während man bei den Schieberrahmen immer dicken Kalkbrei zur Hand haben muß, um die Fugen zu dichten.

Sämmtliches Mauerwerk, soweit es von der Hitze berührt wird, also die Wände oberhalb der Roste, das Gewölbe und der Gascanal, ist mit einem Futter von hartgebrannten, feuerfesten Ziegeln angelegt; die Gesammtstärke desselben beträgt vorn einen Ziegel, hinten (oder als Zwischenwand zweier Längsreihen) zwei Ziegel; die Seitenwände, welche je zwei Oefen in der langen Reihe von einander trennen, sind $1^1/_2$ bis 2 Ziegel stark, nehmen aber nach oben auf einen Ziegel ab. Das Gewölbe braucht nur halbe Ziegelstärke zu haben. Als Mörtel dient feuerfester Thon, wie gewöhnlich bei Feuerbauten; in den kälteren Theilen, z. B. bei aus Ziegeln vertical gebauten Gasschächten, Canälen rc., hält dieser nicht so gut als Theermörtel (aus dick eingekochtem Theer und Sand).

Selbstredend sind die Oefen stark verankert, entweder durch besondere Säulen mit Zugstangen, oder durch an die Vorderplatten angegossene Verstärkungsrippen (Fig. 61) mit Löchern für die Zugstangen versehen.

Die Ansichten, wie tief man (von hinten nach vorn) die Kiesbrenner machen solle, gehen ziemlich auseinander. In der Mehrzahl der Fälle findet man kleinere Oefen, mit etwa 1,35 bis 1,55 m lichter Weite von der Arbeitsthür bis zur Rückwand; die dafür angegebene Ursache ist die, daß man bei größerer Länge der Roste sie nicht mehr so gut bedienen könne, und ferner, daß in einem größeren Ofen die neu aufgetragene Kiesschicht zu flach liege (die Tiefe der ganzen Kiesschicht, einschließlich der früheren, aber noch nicht ganz ausgebrannten Chargen, wird dadurch nicht beeinflußt). Der Verfasser hat aber viele Jahre lang mit größeren Oefen (von 1,80 m lichter Weite von der Arbeitsthür bis nach hinten) gearbeitet, und dabei bessere Resultate der Abröstung erzielt, als fast sämmtliche der vielen Nachbarfabriken, welche mit den kleineren Oefen arbeiteten. Allerdings konnte er die gewöhnliche 24stündige Beschickung des Brenners (7 Ctr. = 360 kg) nur in einer Post aufbringen, während man sie bei den kleineren Oefen in zwei Posten alle 12 Stunden einbringt, und es behaupten viele Praktiker, daß die 12stündige Beschickung bei entsprechender Umarbeitung vortheilhafter sei, doch mußten einige derselben gerade in die Fabrik des Verfassers kommen, um zu sehen, wie er es anfinge, da ihre Resultate nicht zufriedenstellend waren. Dagegen ist es ein entschiedener Mißgriff, wenn man auf der größeren Rostfläche auch mehr

Pyrit durchsetzen will, z. B. 400 bis 500 kg. Dies geht nur allenfalls bei sehr armen Erzen, wie sie jetzt nur noch ganz local zur Verwendung kommen; reichere, namentlich kupferhaltige Erze werden durch die zu große Hitze ganz sicher ins Schlacken kommen und dem Fabrikanten die größte Verlegenheit bereiten. Als Resultat vieljähriger Erfahrung möchte der Verfasser die Rostfläche von 1,35 × 1,72 m (eingerechnet die vorstehenden Enden bis zur Frontwand) und Schichthöhe von 67 cm bei einmaliger Beschickung in 24 Stunden mit 357 kg reichhaltigem Kies (spanischem 48 procentigem Erz) für ein sehr günstiges Verhältniß erklären.

Das eben erwähnte Verhältniß ist nur = 154 kg 48 procentigem Pyrit pro Quadratmeter Rostfläche in 24 Stunden. Bei ärmerem, 40- bis 42 procentigem Kies verbrannte der Verfasser allerdings für die gleiche Rostfläche 406 kg = 175 kg pro Quadratmeter und bei 38- bis 40 procentigem Kies sogar 457 kg = 198 kg pro Quadratmeter. Man geht wohl in England sehr selten über ein Maximum von 200 kg 48 procentigem Kies pro Quadratmeter Rostfläche (ich kann als genaue Zahlen einer der größten englischen Fabriken 173 bis 192 angeben), während nach Hasenclever in den deutschen Fabriken, bei Anwendung von 44 procentigem Meggener Kies, die Verhältnisse 203 (als Minimum), 217, 232, 282, 294 und 317 kg pro Quadratmeter sind (Wagner's Jahresber. f. 1871, S. 212). Auch nach Bode (ebendas. f. 1874, S. 245) braucht man pro Quadratmeter bei Meggener Kies von 41 bis 42 Proc. 250 bis 312 kg; bei norwegischen und schwedischen Kiesen von 41 bis 42 Proc. 187 kg und weniger, bei Walliser Kies mit 35 Proc. Schwefel bis 450 kg in 24 Stunden. Nach Favre (Monit. Scient. 1876, p. 271) sei das von ihm beobachtete günstigste Verhältniß 270 kg von 40 procentigem Schwefelkies pro Quadratmeter.

In den Okerschen Fabriken beträgt nach Bräuning (a. a. O.) die Rostfläche der zu einem Kammersystem von 1854 cbm Inhalt gehörigen acht Kiesbrenner 21 qm, also 0,0113 qm pro Cubikmeter Kammerraum, bei 0,47 m mittlerer Höhe der Beschickungssäule. Man setzt darin an Kiesen oder ordinären Kupfererzen (bis 40 Proc. Schwefelgehalt) täglich 3500 kg, gleich 166 kg pro Quadratmeter Rostfläche durch, was also mit den oben aus meiner eigenen Erfahrung angegebenen Zahlen viel besser, als mit denen von Hasenclever und Bode stimmt. Von ärmeren Erzen, mit 20 bis 30 Proc. Schwefelgehalt, setzt man natürlich auch dort weit mehr durch (215 bis 240 kg täglich pro Quadratmeter), aber meist nicht in Rostbrennern, sondern in Schachtöfen.

Es ist kaum nothwendig, zu bemerken, daß die Pyritöfen immer in Gruppen angewendet werden. Gewöhnlich werden 12 bis 24 Oefen durch dieselbe Arbeiterschicht bedient, und müssen dann in der Art betrieben werden, daß jeder in regelmäßiger Reihenfolge daran kommt, wie dieses aus der Nothwendigkeit einer regelmäßigen Gasentwickelung von selber folgt. Man findet häufig die Pyritöfen unterhalb der Bleikammern angebracht; sie müssen in jedem Falle nicht nur durch ein Dach (wenn sie nicht unter den Kammern stehen) vor Regen geschützt sein, sondern dürfen auch nicht in einem seitlich offenen Raume stehen, da bei starkem Winde ihr Gang sonst ganz unregelmäßig ausfallen würde, einmal zu schnell, ein anderes Mal so, daß das Gas unaufhaltsam aus den Thüren hinaus-

bringt. Man wendet als seitlichen Abschluß des Raumes am besten leichte Mauern oder Bretterwände, mit nach dem Winde stellbaren Jalousieen an.

Wie die unten folgenden Zeichnungen der englischen Oefen ausweisen, ist jeder Ofen von dem anderen ganz unabhängig, und sie communiciren nicht mit einander, sondern nur durch den Fuchs im Gewölbe mit dem oberen Zugcanal. Jeder Ofen sollte dafür auch seinen eigenen Schieber haben, was man freilich nicht immer findet. Auf dem Continent findet man dagegen immer noch häufig die Einrichtung, daß die einzelnen Oefen nur durch niedrige Scheidewände von einander getrennt sind. Das Erz liegt meist nur 45 bis 50 cm tief. Dabei ist eigentlich das ganze System ein großer Ofen, nur mit getheiltem Roste, aber man kann nicht, wie das in England geschieht, jeden einzelnen Ofen als Individuum behandeln und ihm nach Bedarf mehr oder weniger Zug nach dem Canal geben, oder ihn auch zu Reparaturen ausrangiren. Man sollte demnach diese Art von Oefen nicht für empfehlenswerth halten. Trotzdem ziehen viele continentale Praktiker dieses System vor, in der Ansicht, daß 45 cm Schichthöhe bei reichen Erzen ganz ausreichend sei, und daß man bei Verbindung des Gasraumes aller Oefen zu einem Ganzen alles leichter übersehen und eher einen Brenner durch den anderen unterstützen könne. Es scheint wirklich mit diesem System ebenso gut wie mit dem englischen zu gehen. In der That sagte man mir an einem Orte, wo eine Batterie englischer Oefen neben einer solchen mit niedrigen Scheidewänden arbeitet, daß die letzteren nicht nur ebenso gut wie die ersteren arbeiteten, sondern auch weniger empfindlich in Bezug auf Zugstörungen seien.

Hargreaves, Robinson u. Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 5681, 1886) beschreiben eine ziemlich complicirte Veranstaltung zum Rösten von Pyrit, bei der nicht die Schwefelsäurefabrikation, sondern die Gewinnung von Arsen, Antimon, Kupfer, Silber und Gold die Hauptsache zu sein scheint. Eine ganze Batterie von Oefen ist in der Art mit einander verbunden, daß die Luft oder die zuerst entstehenden Röstproducte in regelmäßiger Aufeinanderfolge durch alle Oefen hindurchgehen. Die in Regeneratoren vorgewärmte Luft streicht zuerst abwärts durch fast erschöpftes Erz, dann nach einander durch schwefelreiches Erz. Der Röstrückstand wird mit sauren Gasen behandelt, um die Metalle in Lösung zu bringen.

In continentalen Fabriken, namentlich solchen, welche keinen Gloverthurm besitzen, ist es oft üblich, die Kammersäure bis auf 60° B. (71° D.) in Bleipfannen zu concentriren, welche auf den Pyritöfen stehen und durch deren sonst verloren gehende Hitze geheizt werden. Unter allen Methoden zur Concentration der Säure ist diese, wie wir später sehen werden, die billigste, mit alleiniger Ausnahme des Gloverthurmes, und es liegt kein Grund vor, warum solche Pfannen nicht auch auf die beschriebenen englischen Oefen gesetzt werden sollten, wenigstens wenn diese einen über die ganze Breite des Ofens reichenden Gascanal haben. In England hat der Verfasser jedoch eine solche Einrichtung nie gesehen, auch noch vor der Zeit, als die allgemeine Einführung der Gloverthürme zur völligen Abschaffung aller Bleiconcentrationspfannen führte. Es wird aber doch dort in sehr vielen Fällen der Raum auf dem Ofengewölbe

nützlich verwendet, zum Trocknen von „Klütten“ aus Pyritstaub und dergleichen.

Die Einführung der Salpetermischung (flüssige Salpetersäure wird in den großen englischen Fabriken noch heutzutage nicht verwendet) geschieht neuerdings fast durchgängig in der Weise, daß die Pyritöfen dadurch nicht leicht gestört werden können. Noch vor 12 bis 15 Jahren fand man sehr häufig die Salpetertöpfe zwischen die Oefen auf dazu angebrachte Pfeiler eingesetzt, wo also zwei Oefen communiciren mußten; man brachte dann in der Vorderwand besondere Thüren dafür an und setzte die Salpetertöpfe in eiserne Schalen. Die Untersätze waren etwas nach vorn geneigt, um das überlaufende saure Sulfat nicht in die Oefen selber gelangen zu lassen. Dafür lief es dann zu den Beschickungsthüren hinaus, und gab ihnen ein höchst unsauberes Ansehen, und schließlich gelangte es doch sehr häufig in die Oefen selbst, mit den schon früher beschriebenen höchst unangenehmen Folgen. In allen besseren Fabriken findet man schon längst nicht mehr diese Form, sondern sämmtliche zu einem System gehörende Salpetertöpfe werden in einem besonderen „Salpeterofen“ (nitre-oven) aufgestellt, welcher factisch nur eine Ausweitung des Gascanals ist, und zuweilen noch über den Brennern liegt, zuweilen aber auf besonderen Fundationen hinter denselben angebracht ist. Die letztere Anordnung ist stets vorzuziehen, wo es immer angeht, denn wenn man auch jedenfalls eine Gußeisenplatte als Boden des Salpeterofens anbringt, welche das Ueberfließende nach außen ableiten soll, so kann man doch, wenn der Salpeterofen über einem oder mehreren Brennern angebracht ist, es längere Zeit übersehen, wenn die Platte gesprungen ist, so daß das saure Sulfat dann in die Züge und durch diese in die Oefen fließt, bis großer Schaden angerichtet ist. Wenn dagegen die Einrichtung diejenige wie in Fig. 62 ist, wo übrigens statt der Salpetertöpfe eine bessere, später zu beschreibende Einrichtung angebracht ist, so fällt jede Gefahr der eben berührten Art vollständig weg.

Favre (Monit. Scient. 1876, p. 271) berichtet allerdings, daß in den südfranzösischen Fabriken der Salpeter und die Schwefelsäure in eisernen Gefäßen von 0,80 m × 0,45 Grundfläche und 0,30 m Tiefe eingeführt werden, welche auf der Brücke zwischen zwei Pyritöfen stehen. Dies beweist aber nur, daß jene Fabriken in dieser Beziehung hinter den Fortschritten der Technik zurückgeblieben waren, und Favre hebt selbst die damit verbundenen Uebelstände hervor, ohne aber des Schlimmsten zu gedenken, nämlich des Ueberfließens in die Pyritöfen.

Es seien nun Zeichnungen verschiedener Constructionen von Pyritöfen gegeben, wie sie heutzutage in England üblich sind. Die Figuren 59 bis 61 zeigen eine einfachere Construction, wobei man mit Herdgußplatten auskommt, während die Frontplatten der Figuren 62 und 63 schwierigere Gußstücke sind, und dabei durch die Hobelbank, Drehbank ꝛc. nachgearbeitet werden müssen; sie kosten deshalb doppelt so viel, sind freilich auch viel sauberer aussehend und namentlich darum reinlicher, weil kein Kalkmörtel nöthig ist. Uebrigens kommt es auch bei diesen Frontplatten vor, daß sie sich werfen, wo dann die Thüren nicht mehr dicht schließen und doch verkleistert werden müssen.

Fig. 59.

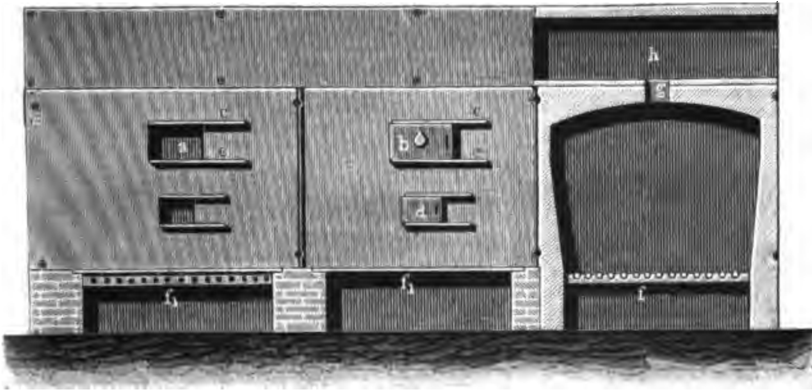


Fig. 60.

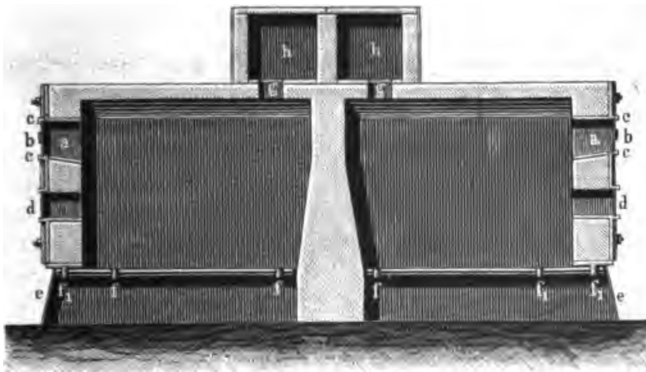
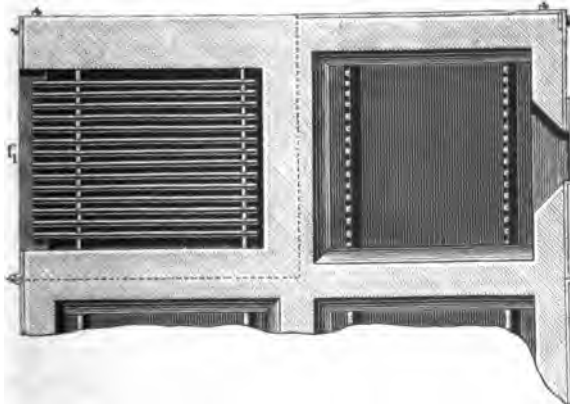


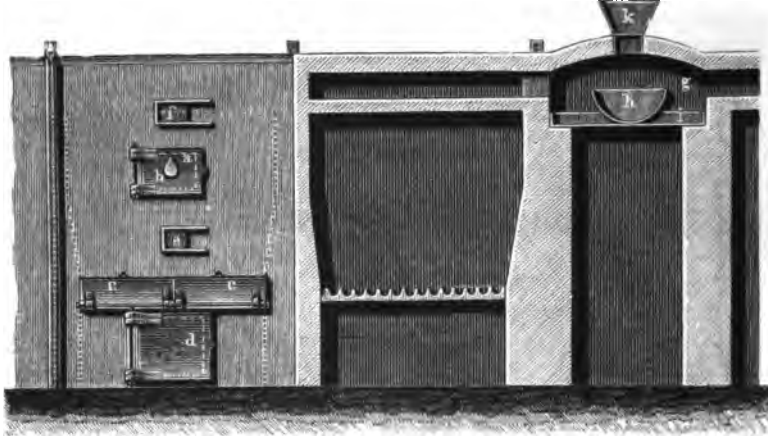
Fig. 61.



Maßstab für Fig. 59 bis 63. 1 : 50.

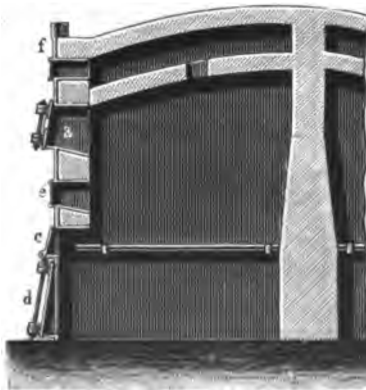
In Fig. 59 sind zwei Oefen in Vorderansicht und einer im Durchschnitt gezeigt; an dem ersten Ofen sind die Thüren der Arbeits- und Aschenöffnungen weggenommen. Fig. 60 ist ein Querdurchschnitt, welcher zeigt, wie zwei Ofenreihen an einander gebaut sind. Fig. 61 ist ein Grundriß, wobei ein Ofen gerade über

Fig. 62.



dem Roste, die anderen in der Mitte der Thüröffnung durchschnitten gedacht sind. *a* ist die Arbeitsöffnung mit der Thür *b*, welche in den an die Frontplatte angegossenen, mit Nuthen versehenen Schienen *cc* geht. In ganz ähnlicher Weise geht die kleine, nur in Ausnahmefällen zu öffnende Thür *d*. Die entsprechenden Maueröffnungen sind durch Eisenplatten geschützt. *e* ist der bewegliche Deckel des Aschenfalles, mit Luftlöchern versehen. *ff* sind die Rostträger, deren vorderster f_1 zugleich die Bodenplatte für die Vordermauer trägt, und mit runden Löchern durchbohrt ist, während *ff* halbrund ausgeschnitten sind. Die Deckgewölbe sind parallel mit den Arbeitsöffnungen gespannt, sie sind durch die Füchse *gg* in Verbindung mit den Gascanälen ***hh*** gesetzt. Letztere sind, sowie der Ofenbau selbst, ganz mit gußeisernen Platten armirt und mit Thonfliesen bedeckt.

Fig. 63.



Eine etwas kostspieligere, aber vollkommenere Einrichtung zeigen Fig. 62 und 63 in Vorderansicht, Längsdurchschnitt und Querschnitt. ***a*** ist die Arbeitsthür mit der Schiebeklappe *b* zum Beobachten des Ofeninneren; sie geht in Angeln und liegt, wie man aus Fig. 63 sieht, auf einem an die Frontplatte angegossenen, schief nach unten hervorragenden Vorsprunge auf, wobei die Berührungsflächen

glatt abgehobelt und geschliffen sind, um luftdichten Schluß zu gewähren. Ganz in derselben Weise sind die Thüren *cc* für die Roste und *d* für den Aschenfall gebaut, während die kleine Arbeitsthür *e* und die in den Zugcanal führende Thür *f*, welche selten geöffnet werden, auf dieselbe einfache Weise wie in Fig. 59 construirt sind. Die Oefen sind als die letzten der Reihe dargestellt, so daß sich der später genauer zu besprechende Salpeterofen *g* mit dem Halbcylinder *h*, der Bodenplatte *i* und dem Trichter *k* unmittelbar daran schließen. Die Zeichnungen sind alle im Maßstabe von 1 : 50 angefertigt und die Dimensionen aus denselben abzunehmen.

Ein eigenthümlicher Pyritofen ist von J. u. J. Abbie patentirt worden (Engl. Pat. Nr. 180, 1886). Er besteht aus einem weißglühenden Cupolofen, in welchem der Pyrit zusammen mit Sandstein oder anderen schlackenbildenden Zuschlägen beschickt und mittelst heißer Gebläseluft verbrannt wird, in der Art, daß die Abbrände sich in eine geschmolzene Schlacke verwandeln, welche von Zeit zu Zeit abgestrichen wird. Wenn dieser Apparat nicht für ganz specielle, aus der Beschreibung nicht erhellende Zwecke bestimmt ist, so muß man ihn vom Standpunkte des chemischen Fabrikanten aus für sehr unpraktisch halten.

Betrieb der Stückkiesöfen.

Um einen Stückkiesofen in Betrieb zu setzen, wird er, wenn er neu erbaut sein sollte, in gewöhnlicher Weise durch ein langsames Feuer ausgetrocknet und alsdann bis auf etwa 8 cm unter der Arbeitsthür mit schon abgeröstetem Erz gefüllt. Sollte man kein solches zur Disposition haben, so müßte man gewöhnliche Chausseesteine und dergleichen nehmen, die natürlich hinreichend weit zerbrochen sein müssen, um beim Hin- und Herdrehen der Roststäbe zwischen denselben durchzufallen. Man schließt den Schieber im Fuchs des Ofens und läßt die Arbeitsthür offen. Dann häuft man gewöhnliches Brennmaterial, Holz oder gute Stückkohlen, auf die Erzlage und zündet es an. Nach zwölf bis vierundzwanzig Stunden wird der Ofen und die oberste Erzlage Rothgluth angenommen haben; man zieht dann die gröberen, etwa noch vorhandenen Kohlenstücke aus und giebt eine gewöhnliche Beschickung von Schwefelkies auf. Diese wird sich in Kurzem durch die Hitze der Ofenwände, der Erzunterlage und des noch vorhandenen Brennstoffes entzünden; wenn sie in vollem Brennen ist, schließt man die Arbeitsthür, öffnet den Schieber, welcher zum Gascanal führt, und läßt die Gase in die Bleikammern strömen. Man muß beim Anheizen nicht zu weit gehen, was den Oefen schaden würde.

Hiermit ist nun der Proceß in Gang gebracht und wird nun regelmäßig ohne Unterbrechung fortgeführt, bis äußere Ursachen wieder einen Stillstand herbeiführen. Reparaturen sind in den Pyritöfen höchst selten nöthig; aber diejenigen der anderen Theile des Fabrikationsapparates können eher zu ihrem Stillstande nöthigen. In einigen wenigen Fabriken in England werden die Schieber alle Sonnabend um Mitternacht eingesteckt und erst Sonntag Mitternachts wieder aufgezogen; inzwischen bleiben natürlich alle anderen Oeffnungen sorgfältig verschlossen und der Ofen behält dabei seine Hitze so gut, daß die neuen Be-

schickungen sich ohne Weiteres entzünden, wenn sie eingebracht werden. Wenn es sich um eine zeitweilige Unterbrechung des Betriebes für nicht über vier bis sechs Tage handelt, so gelingt es gewöhnlich in ähnlicher Weise, die Oefen warm zu halten, ohne sie wieder mit Brennmaterial aufzünden zu müssen.

Bei dem regelmäßigen Fortgange des Röstprocesses verfolgt man nun einen doppelten Zweck, aus welchem sich alle dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln herleiten. Erstens will man den Schwefel des Kieses so weit wie möglich abbrennen, und zweitens will man dabei eine gerade hinreichende Menge von Luft verwenden, nicht mehr und nicht weniger, als erforderlich ist, damit der Proceß der Schwefelsäurekammer sich in der günstigsten Weise vollzieht. Da dies die Nothwendigkeit mit sich bringt, außer der für die Verbrennung des Schwefels zu schwefliger Säure (die eigentliche Röstung) nöthigen Luft noch so viel einströmen zu lassen, um die Weiteroxydation zu Schwefelsäure zu ermöglichen, und da schließlich zur Erreichung des letzteren Zweckes immer noch ein gewisser Ueberschuß von Luft erforderlich ist, so wird man unter allen Umständen mehr als nöthig Luft einführen müssen, um sämmtlichen Schwefel des Kieses zu verbrennen, und die beiden aufgestellten Bedingungen schließen sich demnach nicht gegenseitig aus. Dies gilt jedoch in aller Strenge nur vom Rohschwefel und von einem reinen Schwefelkies, welcher keine Zinkblende, Bleiglanz &c. enthält, denn nur der erstere kann durch seine eigene Verbrennungshitze schon vollständig entschwefelt werden. Die Sulfate des Eisens, welche immer zum Theil als Zwischenproducte entstehen, zersetzen sich schon bei einer so verhältnißmäßig niederen Temperatur wieder in Eisenoxyd, Sauerstoff und schweflige Säure, oder in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid, daß die Hitze des Pyritofens dazu vollständig ausreicht. Schon etwas schwieriger ist dieses bei dem Schwefelkupfer; jedoch auch die Zersetzungstemperatur des Kupfersulfates liegt noch innerhalb der Rothgluth. Uebrigens liegt den Hütten, welche die Abbrände später auf nassem Wege auf Kupfer verarbeiten sollen, gar nichts an einer vollständigen Entschwefelung, sondern nur an einer mäßigen, nicht über 4 bis höchstens 6 Proc. Schwefel in den Abbränden gebenden. Wenn dagegen die Erze Zinkblende oder Bleiglanz halten, welche sich beim Rösten in Zinksulfat oder Bleisulfat verwandeln, so kann im Pyritofen an eine vollständige Entschwefelung nicht gedacht werden; das Zink- und Bleisulfat zersetzen sich erst bei starker Weißgluth, also einer im Pyritofen gar nicht statthaften Temperatur, und sie werden daher großentheils im Rückstande bleiben. Ferner, wenn der Pyrit Gyps oder kohlensauren Kalk enthielt, so wird eine entsprechende Quantität Calciumsulfat im Rückstande bleiben müssen. Etwa vorhandenes Bariumsulfat würde als „unlöslich" schon bei der Schwefelbestimmung im frischen Pyrit nicht berücksichtigt worden sein, und ebensowenig in den Rückständen.

Wenn man von sehr zink- und bleireichen Erzen absieht und nur die gewöhnlichsten Schwefelkiessorten berücksichtigt, so wird man, bei recht guter Arbeit, in den Stückkiesöfen auf durchschnittlich 3 bis 4 Proc. Schwefel in den Abbränden kommen. Ein geringerer Schwefelgehalt als 3 Proc. kommt im Durchschnitt des ganzen Jahres wohl in sehr wenigen Fabriken vor; um so häufiger ist die Ueberschreitung der oberen Grenze, und viele Fabriken arbeiten mit 6, ja 8 Proc. Schwefel und mehr in den Abbränden, während ihre Nachbarn in demselben Erze nur 4 oder

5 Proc. Schwefel lassen. Die Schuld davon kann entweder an den Oefen oder an der Arbeit liegen. Bei den jetzt gebräuchlichen schwefelreichen Kiesen soll die Schichthöhe des Pyrits ungefähr 60 bis 71 cm betragen (s. S. 199). Wenn die Oefen so gebaut sind, daß der Kies weniger tief liegt, also früher durch Schütteln der Roste entfernt wird, als im ersten Falle, so wird er leicht schlecht gebrannt herauskommen. Aber auch bei ganz richtig gebauten Oefen hängt es noch ganz von der Sorgfalt und Geschicklichkeit der Ofenarbeiter ab, ob die Röstung eine gute ist oder nicht. Wenn sie nicht das Erz täglich mehrere Male durch die Arbeitsthüren gut durcharbeiten, wobei sie sich sehr starker Brechstangen bedienen müssen; wenn sie es beim Chargiren in dem Ofen ungleichmäßig vertheilen, statt es in einer von der Hinterwand und den Seitenwänden nach vorn regelmäßig um circa 5 cm sinkenden Abdachung einzubringen; wenn sie das Schütteln der Roste ungleichmäßig vornehmen, so daß an einzelnen Stellen die Masse schneller herabgeht als an anderen; wenn endlich der Kies in zu groben Stücken aufgegeben wird, so kann man keine gute Abröstung erwarten. Außerdem aber hängt diese innig mit der Vermeidung von Sauenbildung zusammen, die auf der gleich zu besprechenden richtigen Luftzufuhr beruht.

Eine Ausnahme von der oben gegebenen Regel bilden die außerordentlich reichen und reinen Schwefelkiese, welche neuerdings aus Spanien an den Markt kommen. Selbst kupferige Kiese lassen sich zuweilen auf 2,5 Proc. herunterbrennen; mit Aguas-Teñidas-Kies (s. S. 38) und ähnlichen Qualitäten kommt man sogar auf 0,5 Proc. Schwefel in den Abbränden, so daß die letzteren ein gutes Erz für den Hochofen liefern. Allerdings kann man einen so hohen Entschwefelungsgrad nur dadurch erhalten, daß man den Raum vor den Oefen, wo die Abbrände ausgezogen werden, vollkommen rein hält und Sorge trägt, daß durchaus kein rohes Erz unter die Abbrände kommt. Dasjenige, was beim Wegkarren von der Karre herunterfällt, darf nie wieder zurückgeschaufelt werden, weil es doch etwas frischen Erzstaub enthalten kann, sondern muß wieder in den Ofen zurück.

Ob nun der Pyrit gut abgeröstet ist, das kann man schon großentheils mit bloßem Auge erkennen. Durch das Rösten schwellen die Stücke an und bersten an einigen Stellen auf; zugleich werden sie leicht und porös und nehmen natürlich die rothe Farbe des Eisenoxydes (bei kupferhaltigem Pyrit eine mehr schwarzrothe Farbe) an. Es müssen also die Abbrände, abgesehen von dem immer reichlich vorhandenen und meist hinreichend schwefelfreien pulverförmigen Theile derselben, aus leichten, porösen Stücken von der richtigen Farbe bestehen. Schon beim Aufheben der größeren Stücke wird man an ihrem Gewichte ihre Abröstung ungefähr abschätzen können, und noch sicherer wird man gehen, wenn man solche Stücke mit dem Hammer zerbricht und nachsieht, ob sie nicht einen Kern von ungeröstetem Kies in der Mitte enthalten. Auch die Gegenwart von vielen Schlacken (Sauen) auf dem Abbrandhaufen wird mit Sicherheit auf schlechte Abröstung deuten.

So wichtig auch solche empirische Kennzeichen sind, so wird man sich selbstredend mit ihnen in keiner gut eingerichteten Fabrik begnügen, sondern eine Controle durch chemische Analyse eintreten lassen, was wenigstens zweimal wöchentlich,

besser täglich, mit einem gut gemischten und verkleinerten Muster geschehen sollte. Bei dem Abbrand von Erzklein lassen ohnehin jene empirischen Kennzeichen ganz im Stiche, außer in den gröbsten Fällen. Die chemische Analyse der Pyritabbrände erfolgt ganz nach den S. 42 für die Pyritanalyse selbst beschriebenen Methoden. Obwohl es dabei nicht auf so große Genauigkeit ankommt, als bei den Pyritanalysen selbst, und abkürzende Methoden um so mehr am Platze sind, so muß man doch auch bei diesen noch Vorsicht anwenden, um gröbere Irrthümer zu vermeiden. Am bequemsten und zugleich genauesten unter den abgekürzten Methoden ist die von Watson (Glühen mit Natriumbicarbonat und Zurücktitriren, S. 51).

Der in den Pyritabbränden durch die Analyse vorgefundene Schwefel ist darin nicht als Doppeltschwefeleisen vorhanden, außer wenn durch grobe Nachlässigkeit ganz rohe Stücke oder rohe Kerne innerhalb großer Stücke mit in die Abbrände kommen. Aber auch die feinpulverigen oder ganz porösen, augenscheinlich voll abgerösteten Rückstände enthalten ja immer noch Schwefel, selbst bei ganz reinem Schwefelkies, der frei von Blei, Zink und Kalk ist, und da man nicht annehmen kann, daß sie dann noch FeS_2 enthalten, so kann die Frage nur die sein, ob sie Einfachschwefeleisen, FeS, oder Sulfate des Eisens (am wahrscheinlichsten größtentheils basisches Ferrisulfat) enthalten, oder beide zugleich. Nach Scheurer-Kestner und Rosenstiehl (Bull. de la Soc. chim. 1868, **9**, 43; Wagner's Jahresber. f. 1868, S. 168) wäre darin nur Eisenmonosulfuret enthalten; sie geben zwei Analysen, von denen I. Rückstand von einer guten Röstung, II. bei einer zu heißen Röstung entstanden war, wo ein Schmelzen stattgefunden hatte. Beide sind von dem Pyrit von Sain-Bel bei Lyon, wovon die Stücke 46,1, das Klein 49,28 Schwefel enthielten.

		I.		II.
Feuchtigkeit		1,0		—
Eisenmonosulfuret . .		8,5		27,2
Eisen . .	5,4		17,3	
Schwefel .	3,1		9,9	
Eisenoxyd		72,0		62,4 [1])
Eisen . .	50,4		41,0	
Sauerstoff	21,6		21,4	
Quarz.		18,5		10,4
		100,0		100,0

Nach diesen Analysen wäre gar kein Eisensulfat im Rückstande vorhanden, was aber sehr unwahrscheinlich ist, da man solches schon mit Wasser auslaugen kann (vergl. u. A. Bode, Dingl. polyt. Journ. **218**, 327, und das Capitel über die Verhüttung der kupferhaltigen Kiesrückstände, wo auch weitere Analysen derselben von Philipps, Gibb, Bräuning, Wedding und Ulrich gegeben sind).

---

1) Die Berechnung stimmt hier nicht; 62,4 Fe_2O_3 müßte 43,68 Fe enthalten.

Richters (Dingl. polyt. Journ. 19, 292) giebt folgende Analyse der Kiesabbrände aus der Fabrik Silesia zu Saarau:

Wasser	4,35
Eisen	43,36
Mangan	0,16
Kieselsäure	13,92
Thonerde	4,84
Kalk	0,02
Zinkoxyd	8,83
Schwefeltrioxyd	4,35
Schwefel	1,53
Sauerstoff und Verlust	18,64
Nickel und Arsen	Spuren
	100,00

Eine andere etwas bunt aussehende Analyse ist von Phipson von einem irländischen Kiesabbrande gemacht worden (Chem. News 1868, 18, 29):

Zinkoxyd	5,50
Kupferoxyd	2,86
Manganoxyd	1,60
Nickel und Kobaltoxyd	0,12
Cadmiumoxyd	0,01
Bleioxyd	1,67
Antimonoxyd	0,04
Eisenoxydul	1,17
Thonerde	3,25
Schwefel	2,60
Thallium	Spuren
Indium	Spuren
Gangart	15,00
Eisenoxyd	65,99
Kalk	0,11
Magnesia	0,08
	100,00

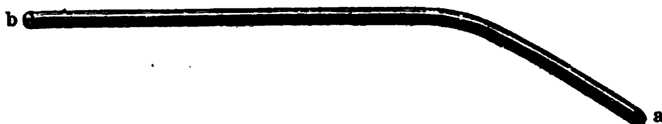
Alles, was über das zu erstrebende Maximum des Schwefelgehalts in den Abbränden gesagt worden ist, bezieht sich nur auf das Rösten von eigentlichen Pyriten, d. h. Erzen, welche ganz wesentlich Doppeltschwefeleisen enthalten, und welche ausschließlich als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation gewonnen werden; bei diesen sind also die Abbrände, mit wenigen Ausnahmen, so gut wie ganz werthlos (vergl. jedoch S. 213). Genau in dieselbe Kategorie gehören noch diejenigen kupferhaltigen Pyrite (mit circa 4 Proc. Cu), welche auf ihr Kupfer nur durch nasse Verhüttung der Abbrände verarbeitet werden können; auch für sie gelten die oben angegebenen Verhältnisse für den Schwefel in den Abbränden. Ganz anders aber steht es mit einer Anzahl von Erzen, bei denen die Röstrückstände

durchaus in erster Linie, als das eigentlich bezweckte Product stehen, und bei denen die Röstgase nur als Nebengewinn, ja oft nur, um sich ihrer zu entledigen, in Schwefelsäure übergeführt werden. Dahin gehören Zinkblende, Kupferkies, Rohsteine u. dergl. Bei diesen ist ein Abrösten auf das oben angegebene Minimum von Schwefel zum Theil nicht möglich, zum Theil (z. B. bei Kupferkiesen) gar nicht erwünscht, und gelten eben für jeden Fall bestimmte Regeln, welche aber nicht mehr in das Gebiet der Schwefelsäurefabrikation, sondern der Metallurgie fallen. Uebrigens ist es auch in solchen Fällen, wo ein Schwefelgehalt für die weitere metallurgische Arbeit nöthig ist, vom Standpunkte der Schwefelsäurefabrikation rationeller, zur Ersparniß von Lohn, Brennerraum ꝛc. das in Arbeit genommene Product in den Kiesöfen möglichst vollständig abzurösten, und den nöthigen Schwefelgehalt nachträglich durch Zumischung von etwas ungeröstetem Material zu ergänzen. So verfahren z. B. die hydrometallurgischen Kupferhütten, wenn ihnen die Abbrände zu weit entschwefelt zukommen.

Indem wir nun zu der zweiten Grundbedingung eines gutes Röstprocesses in den Pyritbrennern übergehen, nämlich daß dabei weder zu wenig noch zu viel Luft angewendet werde, lassen wir vorläufig noch die absoluten Luftquantitäten außer Acht, um die es sich handelt, und betrachten nur die praktischen Regeln und die am Ofen selbst beobachteten Erscheinungen. Wenn man zu wenig Luft zuläßt, sei es, daß nicht genug Löcher in der Aschenfallthür offen sind, daß der Schieber im Fuchs nicht hinreichend weit geöffnet ist, daß die Röhren durch Flugstaub verstopft sind, oder daß im ganzen Kammersysteme aus irgend welcher Ursache nicht genügend Zug vorhanden ist, so wird dieselbe Erscheinung eintreten können, wie bei den Schwefelöfen, wenn daselbst die Hitze zu groß ist; es wird nämlich Schwefel als solcher sublimiren und sich in den Zugcanälen, Flugstaubkammern, dem Gloverthurm, oder in den Kammern selbst absetzen. Noch häufiger und wichtiger aber ist es, daß sich bei ungenügendem Luftzutritt die schon erwähnten Schlacken oder Sauen bilden. Dieselben bestehen, wie u. A. Scheurer-Kestner und Rosenstiehl gezeigt haben (S. 214) zum großen Theile aus Eisenmonosulfuret, FeS, das sich ja bekanntlich bei der Erhitzung von FeS_2 bei Luftabschluß (oder ungenügendem Luftzutritt) neben freiem Schwefel bildet. Es ist leicht schmelzbar und sintert in den Pyritöfen zu mehr oder weniger großen Schlackenkuchen, den „Sauen“, zusammen, auf welche die Luft gar nicht mehr einwirkt. Das Eisenmonosulfuret schmilzt um so leichter zu Sauen zusammen, als bei ungenügendem Luftzutritt, wo die Abkühlung durch überschüssige Luft fehlt, local größere Hitze entwickelt wird, als bei voller Speisung mit Luft. Die Sauen schließen aber meist auch etwas frischen Pyrit mit ein, und verursachen schon durch den in ihnen selbst enthaltenen Schwefel einen Verlust. Ein weiterer noch viel größerer Verlust aber entsteht dadurch, daß da, wo sich eine solche Sau befindet, der Durchgang der Luft verwehrt ist und dann die Röstung des darüber und darunter befindlichen Pyrits höchst unvollkommen stattfindet. Die Hitze wird vielmehr local vermehrt und weiter nach unten getrieben, als es sein sollte; die Verbrennungszone wird dadurch weiter nach unten verlegt, und der Pyrit fällt beim Ausräumen der Abbrände zum Theil im rohen Zustande mit durch. Wenn sich Sauen im Ofen gebildet haben, so kommen sie

naturgemäß beim Ausräumen der Abbrände allmälig weiter herab, und würden sich schließlich auf den Rost legen und diesen an der betreffenden Stelle ganz verstopfen. Dazu darf man es freilich nicht kommen lassen. Ein irgend sorgfältiger Arbeiter wird schon nach dem Ausräumen, ehe die neue Post Erz eingegeben wird, die Oberfläche des alten Erzes gut umarbeiten, und dabei herausfinden, ob Sauen vorhanden sind, die sich meist nahe an der Oberfläche bilden; es ist dann noch leicht, sie mit Haken an die Oberfläche zu bringen und aus der Arbeitsthür herauszuziehen. Wenn man sie freilich anfangs übersehen hat und sie schon tiefer gesunken sind, wobei sie sich immer mehr vergrößern, so ist ihre Entfernung schon schwerer. Man muß dann mit einer sehr großen und schweren Brechstange von bestem, zähem Eisen (man hat deren von 4 m Länge und 5 cm Dicke), welche in der in Fig. 64 gezeichneten Weise gebogen ist, in den Ofen durch die Arbeitsthür einfahren, so lange darin arbeiten, bis man mit der Spitze *a* unter den Schlackenkuchen gekommen ist, und diesen durch die vereinigte Kraft mehrerer Männer, welche auf das Ende *b* wirken, in die Höhe zu heben suchen, trotz des Widerstandes der darüber lagernden Pyritmasse. Diese Arbeit ist eine sehr unangenehme, anstrengende und schwierige. Die in fast allen Pyritbrennern

Fig. 64.



angebrachten Mittelthüren zwischen der Arbeitsthür und den Rosten werden nur in den äußersten Fällen benutzt.

Bei den S. 207 erwähnten niedrigen Oefen, wo das Erz nur etwa 0,5 m tief liegt, kommt Sauenbildung kaum je vor, wenigstens wenn das Erz gut abgesiebt ist, und alles unter 12 mm Korngröße ausgehalten wird. Dies läßt sich nach Obigem auch gut verstehen.

Außer den anderen Ursachen kann der Luftzutritt im Pyritofen auch dadurch ungenügend sein, daß die Kiesschicht in demselben zu tief ist. Da die Tiefe der Kiesschicht von dem Verticalabstande zwischen den Rosten und der Arbeitsthür abhängt, so folgt daraus, daß man für Erze, welche sich in dieser Beziehung sehr verschieden verhalten, auch verschieden gebaute Oefen anwenden muß. So war man z. B. gezwungen, die für irländischen Pyrit gebauten tiefen Oefen sofort zu verlassen, als man zu spanischem Pyrit überging. Bei der Höhe der Kiesschicht, welche für den armen Kies eben gerade recht war, um die Wärme besser zusammenzuhalten, wurde, als der reiche kupferhaltige, an sich leichter schmelzbare Kies zur Anwendung kam, einmal die Hitze viel zu stark, und zweitens konnte die Luft nicht schnell genug durchströmen, um an allen Punkten eine vollständige Verbrennung des Kieses zu ermöglichen, und aus beiden Ursachen combinirte sich die, nach dem Vorangeschickten leicht verständliche Wirkung, daß die Sauenbildung ganz übermäßig stark wurde. Man kann übrigens viel eher armen Kies in einem zu flachen, als reichen in einem zu tiefen Ofen brennen. Ein ungenügender Zug in den Pyritöfen wird sich bei stärkerem Grade schon dadurch leicht kenntlich

machen, daß das Gas aus allen Ritzen herausbläst, und namentlich beim Oeffnen der Arbeitsthür oder auch des Aschenfalls massenhaft herausdringt. Es soll aber auch umgekehrt der Zug nicht so stark sein, daß zu viel Luft in die Kammern kommt; die Röstgase müssen vielmehr so reich als möglich gehalten werden, worüber unten ein Mehreres. Man darf annehmen, daß der Zug gerade richtig ist, wenn bei Oeffnung des Beobachtungsschieberchens in der Arbeitsthür weder Gas noch Flamme daraus hervordringt, und andererseits die Flammen im Ofen nicht sichtbar dem Fuchs zustreben, sondern senkrecht und ganz ruhig aufsteigen; eher dürfen sie, bei aufgemachter Thür, dieser noch etwas zustreben. Da aber die genau richtige Luftzufuhr nur bei sorgfältiger Regulirung der Einströmungsöffnungen in der Bodenthür geschehen kann, und bei jedem Oeffnen der Arbeitsthüren über oder unter dem Rost sehr viel mehr Luft einströmen muß, als man braucht, so ist es selbstverständliche Regel, daß man die Zeit, während deren ein solches Oeffnen stattfindet, möglichst einschränkt, also das Beschicken, Schütteln der Roste und Entleeren möglichst schnell vornimmt. Sehr zweckmäßig ist es auch, die Löcher in der Bodenthür ganz zu verschließen, während man die obere Arbeitsthür geöffnet hält (vergl. Norrington's Patent, S. 204). Bei sehr knapper Schieberstellung oder schlechtem Zuge wird, wenn die Thür geöffnet wird, meistens, gerade weil nicht Raum für so viel eindringende Luft vorhanden ist, ein Theil des Gases herausströmen und in den Arbeitsraum gelangen; dieses ist natürlich sowohl ein Verlust, als auch eine Belästigung für die Arbeiter, und bei größerer Menge selbst für die Nachbarschaft.

Zur Regulirung des einströmenden Luftvolums kann man mehrere Wege einschlagen. Entweder regulirt man vor oder hinter dem Roste; das erstere geschieht durch die Löcher in der Arbeitsthür, das letztere durch die Register in den Füchsen oder durch dasjenige am Schornstein hinter dem Kammersysteme. Die letztere Art ist freilich nur da von Nutzen, wo der Gasraum sämmtlicher Brenner communicirt; im Allgemeinen wird man eben im Schornstein mindestens so viel Zug geben, als man für die Brenner in maximo braucht, wobei man den atmosphärischen Zuständen gemäß öfters Aenderungen eintreten lassen muß, und wird nun jeden einzelnen Brenner für sich reguliren. Dies könnte wohl am besten und sichersten durch Register in den Füchsen geschehen; man findet aber nur selten, daß diese gebraucht werden; freilich müßten sie sehr genau schließen, um die nöthige Feinheit zu bieten, und würden sich dann durch Flugstaub leicht zusetzen. Es wird also durch das Schornstein- und die Fuchsregister nur ein- für allemal genügender Zug gegeben. Man regulirt vielmehr, wenigstens in England, fast allgemein die Lufteinströmung durch die Löcher in den Aschenfallthüren, von denen man eine beliebige Anzahl mit Pflöcken oder auf irgend welche andere Weise verschließen kann. Nach Hofmann's Report by the Juries (1862) wäre Scheurer-Kestner gar so weit gegangen, Combes'sche Anemometer dafür anzuwenden; es kann sich aber wohl dabei nur um einzelne Experimente gehandelt haben, da man schwerlich ein so delicates Instrument in einer den sauren Gasen und Staub so ausgesetzten Atmosphäre, und in den Händen von Arbeitern auf irgend lange Zeit brauchbar erhalten kann. Uebrigens müßte dann natürlich das Anemometer mit einem Registrirapparat

versehen sein. Es bleibt also immer dem Ofenarbeiter überlassen, je nach Bedürfniß die Löcher in der Thür auf- oder zuzumachen. Dagegen sind einfachere Anemometer für die Regelung des Kammerzuges allerdings sehr zu empfehlen, wie wir im 6. Capitel sehen werden.

Die Luftzufuhr wird nun im Allgemeinen nach folgenden praktischen Regeln regulirt. Im Anfange, d. h. unmittelbar nach der Aufgabe einer frischen Post, braucht der Ofen noch nicht viel Luft, bis das Erz sich entzündet hat, was eine halbe bis eine ganze Stunde dauert. Dann muß man aber mehr Luft zulassen, immer mit der oben gemachten Beschränkung, daß die Flamme nur senkrecht aufsteigt und sich eher beim Aufmachen des Schieberchens diesem zuneigt. Wenn aber die Hauptmenge des Schwefels verbrannt ist, und nur noch spärliche Flammen erscheinen, so sperrt man den Luftzutritt fast ganz ab und läßt die Hitze des Ofens weiter wirken. Etwa zwei Stunden vorher, ehe es Zeit ist, den Ofen frisch zu beschicken, wird die Arbeitsthür geöffnet, und das Erz bis zur Tiefe von 8 bis 10 cm mit einem Haken gut durchgerührt, umgewendet und etwaige kleine Schlackenkuchen entfernt. Wenn dabei noch blaue Flämmchen in irgend größerer Zahl erscheinen, so ist dies ein Zeichen, daß die Röstung nicht ganz vollständig war, und man muß dann etwas mehr Luft einlassen. Wenn die Zeit ganz herum ist (sei es 12stündig oder 24stündig), so schließt man die Luft unten ganz ab, öffnet die schmalen Thüren für die Roststäbe und dreht je einen um den anderen zwei- oder dreimal hin oder her. Dabei muß der Arbeiter durch die Arbeitsthür nachsehen, ob die Schicht auch ganz gleichmäßig niedergeht; er vermag es sehr gut nach dem Augenmaße, nicht zu wenig oder zu viel abzulassen. Dann wird sofort mit möglichster Schnelligkeit die schon vor dem Ofen bereit liegende Beschickung von Stückkies, meist mit etwas besonders hingelegtem Feinkies, eingetragen, wobei die auf S. 213 oben angeführten Regeln zu beachten sind, und der Proceß geht wieder von vorn an. Es ist klar, daß ein regelmäßiger Turnus in der Beschickung, so daß also z. B. alle ein oder zwei Stunden ein neuer Ofen an die Reihe kommt, wie es schon für eine regelmäßige Gasentwickelung unentbehrliche Bedingung ist, auch in Beziehung auf die gleichmäßige Vertheilung der Arbeit über den ganzen Tag großen Vortheil bringt.

Die Arbeiter müssen die Roststäbe ganz gleichmäßig schütteln, wenn sie die Abbrände entleeren wollen, damit das Erz nicht an einer Stelle mehr als an einer anderen herunterkommt. Auch müssen sie Sorge tragen, daß nur kalte, wirklich ausgebrannte Theile, keine rothglühenden Erztheile herunterkommen. Sie müssen hiernach das Erz oben durch die Arbeitsthür mit der Eisenstange aufbrechen und dann umkrählen, um die Oberfläche wieder abzuebnen. Dann werfen sie das neue Erz ganz gleichförmig auf, wobei sie aber das Niveau an der Arbeitsthür etwa 5 cm tiefer als hinten und an den Seiten halten.

Zwei Mann können 18 bis 20 Oefen bedienen, von denen jeder 300 bis 400 kg in 24 Stunden brennt, einschließlich des Wegkarrens der Abbrände und der Beschickung mit Salpeter.

Das Innere des Pyritofens ist natürlich nach Einwerfen einer neuen Charge zunächst ganz schwarz. Erst allmälig zeigen sich blaue Flämmchen, welche dann größer und lebendiger werden und die ganze Masse bedecken. Nach einigen

Stunden werden sie wieder seltener; die Masse ist aber inzwischen heiß geworden und wird hellrothglühend aussehen. Später wird sie wieder kälter und die Gluth ist am Ende der Periode oft gar nicht oberflächlich sichtbar. Sowie aber in der Masse gerührt wird, zeigt sie sich von Neuem. Ein praktisches Zeichen, welches die Arbeiter gern anwenden, um sich zu überzeugen, daß der Ofen nicht zu heiß sei, um schon wieder beschickt zu werden, sind mit Schwefel an die Ofenthür gemachte Striche. So lange sich diese sofort entzünden, ist der Ofen noch zu heiß; erst wenn sie stehen bleiben, ist er kalt genug zum Chargiren. Häufig muß man nach dem Drehen der Roststäbe und Dechargiren des Abbrandes noch einige Zeit, selbst mehrere Stunden warten, damit sich der Ofen etwas abkühlt; auch hat dies den Vortheil, daß die oberste, noch immer etwas brennbare Schicht durch das Umdrehen und Aufrütteln dazu gebracht wird, ihren Schwefelgehalt besser zu verbrennen, was bei sofortigem Einwerfen von kaltem Pyrit viel schwieriger ist.

Im Allgemeinen dauert es immer einige Zeit, ehe die Arbeiter sich an einen neuen Ofen oder an eine neue Schwefelkiessorte gewöhnen. Wenn man also selbst geübte Arbeiter von anderen Orten her entnimmt, so muß man besondere Aufmerksamkeit auf sie verwenden, und noch mehr ist das der Fall, wenn es gilt, eine neue Kiessorte zu probiren. Wenn es irgend angeht, soll man nicht verschiedene Sorten durch einander probiren, sondern bei einer Sorte längere Zeit bleiben, weil nur so die Arbeiter sich an eine vollkommen richtige Behandlung des Ofens gewöhnen. Jede Kiessorte verlangt eben eine etwas verschiedene Behandlung, was die Luftzufuhr, das Umbrechen etc. betrifft.

Ein äußerst werthvolles Hülfsmittel zur Regulirung des Ofenganges ist die Analyse der Röstgase, die indessen wohl fast immer nur für eine ganze Batterie von Oefen zusammen in dem gemeinschaftlichen Canale vorgenommen wird. Hierüber wird weiter unten Näheres angegeben werden.

Wenn ein Pyritofen im richtigen Gange ist, so wird er, von außen angefühlt, in seinem oberen Theile, etwa 15 cm unterhalb der Arbeitsthür, so heiß sein, daß man die Hand darauf nicht ertragen kann; weiter unten muß er kühler sein, und unmittelbar über den Rosten soll er unter allen Umständen kalt oder höchstens handwarm sein. *Dieses ist eines der wichtigsten praktischen Kennzeichen für den richtigen Ofengang.* Wenn ein Ofen unten heiß wird, so kann das freilich die Folge von ungenügendem Zuge sein, aber auch, was im Grunde auf dasselbe, d. h. auf ungenügende Luftzufuhr, herauskommt, es kann entweder *zu viel Kies* aufgegeben worden sein, oder es ist *zu viel Feinkies* im Ofen, welcher die Zwischenräume verstopft hat. Wenn zu viel Kies da war, was nur bei neuen Erzen leicht vorkommen kann, so muß man eben davon abbrechen. Ist zu viel Feinkies im Ofen, so kann das herrühren: von ungenügendem Sieben, von zu großem absichtlichem Zusatz von Staub, vom Zerfallen von Klütten im Ofen oder vom Decrepitiren sogenannten „explosiven" Erzes (S. 37).

Jedenfalls ist das Erste, was man thun muß, abgesehen von Abstellung des zu Grunde liegenden Uebelstandes, daß man den zu heißen Ofen wieder „curirt". Man muß vor Allem *mehr Luft* zulassen, und um die Hitze noch sicherer hinauf

zu treiben, muß man die neue Ofenbeschickung etwas später als gewöhnlich machen, und den Kies fast gar nicht in das Centrum des Ofens, sondern an die Seiten- und Hinterwände bringen. Es dauert immerhin einen oder zwei Tage, manchmal mehr, ehe ein Ofen wieder die Normaltemperatur angenommen hat. In besonders hartnäckigen Fällen bleibt nichts übrig, als einen oder zwei Tage lang nur ganz kleine Beschickungen zu machen, bis Alles ins Gleiche gekommen ist. Manche helfen sich sogar dadurch, daß sie die oberste glühende Kiesschicht herausnehmen, etwas abkühlen lassen und in den Ofen, der ohnehin bei der niedrigeren Kiesschicht viel geringeren Zugwiderstand erfahren hat und dadurch etwas abgekühlt ist, zurückgeben.

Wenn man einen Ofen längere Zeit zu heiß gehen läßt, was auch immer die Ursache davon sein möge (Luftmangel, zu große Beschickungen, Verstopfen durch Staub, schlechtes Durcharbeiten), so wird die Folge davon immer die gleiche sein, nämlich vermehrte Sauenbildung, mit allen ihren früher beschriebenen unangenehmen Folgen. Es sind dem Verfasser Fälle vorgekommen, wo nichts übrig blieb, da die Sauen gar nicht zu bewältigen waren, als den Ofen auszuschalten, die Roste auszuziehen und ihn ganz zu entleeren und frisch zu füllen.

Es kommt natürlich auch vor, daß ein Ofen zu kalt geht, und die neuen Beschickungen sich nur äußerst träge entzünden. Auch dieses kann an einem Mangel an Zugluft liegen, oder aber daran, daß die Beschickungen zu klein sind, und ist dann leicht abgestellt. Wenn es aber so weit gekommen ist, daß der neu beschickte Kies sich gar nicht mehr entzünden will, so bleibt nichts übrig, als aus einigen der übrigen Oefen recht heißen Kies hineinzubringen; auf diese Weise läßt sich bei einiger Geduld immer Abhilfe schaffen, außer wenn etwa große Sauen auf dem Roste liegen und dergleichen andere grobe Fehler, die erst abgestellt werden müssen, ehe man daran denken kann, den Ofen richtig zu betreiben. Ein öfters gebrauchtes, aber verwerfliches Mittel bei zu kaltem Ofengange ist es, glühende Kohlen auf den Kies zu legen. Die Kohlensäure wird nämlich für einen großen Feind des Kammerprocesses gehalten, mehr als der Verdünnung der Gase entspricht; doch ist dieser Punkt noch nicht ganz aufgeklärt.

Ein Pyritofen kann auch zu kalt gehen, wenn zu viel Zug vorhanden ist, wenn also neben der zu seinem regelmäßigen Gange in intensivster Form nöthigen Luft noch ein Ueberschuß davon durchgesaugt wird, der dann nur als inertes, abkühlendes Gas wirken kann. Dies ist ein sehr großer Fehler, denn es vermehrt sich dadurch der Salpeterverbrauch, und es vermindert sich die Ausbeute an Schwefelsäure in sehr hohem Grade. Schon lange, ehe noch eine Abkühlung der Oefen dadurch eintritt, kann der Luftüberschuß in eben erwähnter Weise schädlich werden, und man muß sich gerade darum durch Beobachten der Art, wie sich die Flamme im Ofen verhält, viel besser aber durch Analyse des Röstgases, davon überzeugen, daß das richtige Verhältniß vorhanden ist.

Balard erzählt in dem siebenten Bande der Rapports du Jury international (Exposition de 1867), p. 29, daß bei den ersten Versuchen von Perret und Olivier, Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation zu verwenden, sie nach vielen Versuchen endlich die Verbrennung genügend leiten konnten, aber nur eine sehr kleine Ausbeute an Schwefelsäure erhielten. Sie schrieben dieses ungenügendem

Zuge zu und brachten einen Ventilator an: aber jetzt sank augenblicklich die Ausbeute auf ein Minimum. Man versuchte nun das andere Extrem: die Luftcanäle wurden schnell verstopft, in der Eile mit Brettern, die mit Schaffellen bedeckt und mit Stützen angedrückt wurden. Sofort wurde der Kammergang regelmäßig und damit war der Schlüssel zur Anwendung des Pyrits in der Schwefelsäurefabrikation gefunden. Wahrscheinlich sind auch die früher erwähnten Bemühungen von Clément-Desormes in dieser Beziehung daran gescheitert, daß er zu viel Luft einströmen ließ.

Es wird davor gewarnt, feuchten Schwefelkies anzuwenden (Kerl-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., 6, 197), weil sich sonst beim Rösten statt der schwefligen Säure mehr schwefelsaure Salze bilden, die dann in der Hitze Schwefelsäureanhydrid abgeben. Dieses nimmt Feuchtigkeit auf und condensirt sich schon vor den Kammern in den Leitungscanälen als Schwefelsäure, die zerstörend auf die Canäle einwirkt 2c. Man soll sogar bei feuchtem Wetter schon ähnliche Erscheinungen beobachten und ein geringeres Ausbringen in den Kammern finden, weil dann die in die Oefen eindringende Luft feucht ist. Ich selbst habe eine solche Wirkung der feuchten Witterung nie bemerkt, noch auf vielfältige Erkundigung bei anderen Fabrikanten etwas davon hören können. Nähere Untersuchungen, wie es sich damit verhält, wären also erwünscht. Die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sowohl als das Auftreten von flüssiger Schwefelsäure in den Verbindungsröhren sind zwar vollständig constatirt (vergleiche unten), aber daß etwa vorhandene Feuchtigkeit begünstigend darauf einwirke, ist noch nicht nachgewiesen.

Demjenigen, welcher die Sache nicht praktisch kennt, könnte es vorkommen, als ob bei den vielen Fehlerquellen es zu den schwierigsten Aufgaben der Technik gehören müßte, eine Batterie Pyritöfen im richtigen Gange zu erhalten. Dem ist aber nicht so; wenn die Oefen einmal in Ordnung sind, so bleiben sie bei einigermaßen zuverlässigen Arbeitern und der gehörigen Controle von Seiten des Aufsichtspersonals sehr lange in diesem Zustande, und machen weniger Schwierigkeiten, als selbst die Schwefelöfen. Wenn sie freilich in Unordnung kommen, so bedarf es eines energischen und erfahrenen Betriebsleiters, um sie wieder zu „curiren".

Nach dem oben Gesagten ist es wohl kaum nöthig, es ausführlicher zu erörtern, daß es für jeden Ofen und jede Beschickungsweise nur sehr enge Grenzen giebt, innerhalb deren das Beschickungsquantum hin- und herschwanken kann. Nimmt man zu viel, so schlackt der Ofen; nimmt man zu wenig, so wird er kalt. Wenn man also aus irgend welchen Gründen an der täglichen Pyritmenge abbrechen will, so muß man eben die nöthige Zahl Oefen ausschalten, aber die übrigen voll gehen lassen. Nur wenn es sich um ganz temporäre Unterbrechungen handelt, kann man einmal auf einige Tage etwas weniger Erz aufgeben; aber der Verfasser möchte auch hier empfehlen, lieber die meisten Oefen ruhig weiter fungiren zu lassen, und nur die erforderliche Anzahl derselben durch Schließen aller Zugänge ohne neue Beschickungen im Glühen zu erhalten. Man wird dann viel leichter diese Oefen mit Hülfe der anderen, gut gehenden, später wieder in Ordnung bringen können, als wenn sie alle kalt geworden sind.

3. Oefen für Feinkies.

Bei Stückkiesöfen wird in der Regel nur darauf gesehen, daß keine gröberen Stücke darin sind, als durch ein Sieb mit 75 mm Maschenöffnung gehen, und keine kleineren, als auf einem solchen von 12 mm zurückbleiben; wo man keine besonderen Apparate für pulverförmigen Kies hat, geht man ohne großen Schaden bis 6 mm Maschenöffnung herab. Aber jedenfalls muß derjenige Staub, welcher dann noch abfällt, auf besondere Weise behandelt werden. Dies wird nun je nach den Umständen in sehr verschiedener Weise geschehen können. In solchen Fabriken, welche nicht Erzschliech als solchen ankaufen, handelt es sich nur um den dem Stückerz beigemengten Staub und um den außerdem beim Brechen entstehenden Abfall. Dieser ist viel größer beim Brechen mit Maschinen als von Hand, nämlich bei mittelharten Erzen schon 20 Proc., bei weichen noch mehr, und früher, ehe man rationelle und wirklich befriedigende Vorrichtungen zur Verbrennung von Erzklein hatte, kam es dahin, daß große Fabriken, die sich schon einen Blake'schen Steinbrecher angeschafft hatten, wieder zu dem drei- bis sechsmal theureren Brechen durch Handarbeit zurückgingen, um nicht so viel Erzklein zu haben. Namentlich war dies der Fall bei solchen, welche mit weichen Erzen, wie dem der Tharsis-Grube, arbeiteten; bei norwegischem Erze war der Vortheil immer auf Seiten des mechanischen Brechens, weil sie viel härter sind und wenig Staub geben. Wenn die Menge der durch das kleinere Sieb gehenden Kiestheilchen nicht circa $7^1/_2$ Proc. des ganzen Erzes übersteigt, so kann man sich, nach jahrelanger Erfahrung des Verfassers, ganz ohne besondere Vorrichtung für dieselben in folgender Weise behelfen. Man siebt das Kleine wie gewöhnlich aus und läßt davon für jeden Ofen ein bestimmtes Quantum neben den gröberen Kies hinlegen. Wenn die gesammte Beschickung z. B. sieben Centner = 350 kg beträgt, so läßt man $6^1/_2$ Centner als Grobes und einen halben Centner als Feines hinlegen; mehr als dieses Verhältniß führt leicht zu fehlerhaftem Gange des Ofens. Zuerst wird nun der grobe Kies wie gewöhnlich eingeworfen und dann erst das Feine, aber in der Weise, daß der Arbeiter es mit der Schaufel den Seiten und der Rückwand des Ofens entlang wirft, und den größten Theil der Oberfläche, namentlich die Mitte des Brenners, frei davon erhält. Ohnehin soll der Kies im Inneren des Brenners nach dem Einwerfen in der Art mit dem Haken abgeglichen werden, daß die eben erwähnten Stellen höher, als das Centrum des Brenners sind. Der Grund davon ist der: die von unten eintretende Luft findet bedeutend weniger Widerstand an den verhältnißmäßig glatten Wänden, als im Centrum der Kiesschicht, und wird mit Vorliebe an den ersteren aufsteigen; es wird also unter sonst gleichen Verhältnissen das Centrum weniger Luft bekommen, als die den Wänden zunächst liegenden Theile. Wenn aber das Niveau der letzteren etwas höher ist, und namentlich wenn der freie Durchgang der Luft durch den dorthin geworfenen Erzstaub gehemmt ist, so werden sich die Zugkräfte ausgleichen, und die Abröstung wird über den ganzen Ofen gleichmäßig erfolgen. Zu weit darf man selbstredend damit nicht gehen.

Die beschriebene Einrichtung genügt freilich nicht, wenn man über 7½ Proc. Kleines vom Erzgewichte zu bewältigen hat, und man muß dann besondere Vorkehrungen treffen. Die älteste Methode ist wohl die folgende: Das Erzpulver wird ohne weitere Zerkleinerung mit hinreichend viel grob gepulvertem Thon oder Lehm gemischt, um es einigermaßen plastisch zu machen, das Gemenge mit Wasser zu einem mörtelähnlichen Brei angemacht, in Bälle (Klütten, Klöße) geformt und auf dem Dampfkessel oder den Pyritöfen getrocknet. Man wird dazu selten unter 10 Proc. Thon vom Erzgewichte brauchen, häufig mehr, sogar bis 25 Proc. Die „Klütten" werden dann in dem gewöhnlichen Pyritofen zugleich mit dem Stückkies geladen, aber nie zu viele auf einmal (höchstens ein Sechstel des Ganzen), weil sie doch im Ofen nach Kurzem in Staub zerfallen und bei stärkerer Beimischung den Zug verstopfen würden. Nur in manchen Gegenden hat man einen so fetten und von decrepitirenden Beimischungen so freien Thon, daß die damit angefertigten Klütten sich ziemlich gut im Ofen halten und abrösten lassen. Die Arbeiter gehen ihrem Gebrauche immer möglichst aus dem Wege, weil sie den Ofengang trotz der oben angeführten Beschränkung ihrer Quantität schon sehr stören; wenn ein Ofen nicht ganz warm geht, muß man sie überhaupt sofort weglassen. Um sich ihrer ohne Beeinträchtigung des Ofenganges zu entledigen, brennt man sie an manchen Orten in besonderen Oefen, gemischt mit „coal brasses", d. i. dem aus den Steinkohlen ausgelesenen Schwefelkies (Markasit), welcher in Folge seines Kohlengehaltes lebhafter brennt und größere Hitze giebt als reiner Pyrit, aber dafür auch die schädliche Kohlensäure in die Kammern bringt. Gewöhnlich wird durch das Klüttenmachen nicht viel gewonnen, weil eben die Masse im Ofen zu schnell zerfällt, und man kommt beinahe ebenso weit, wenn man sich die Mühe und die nicht ganz unbedeutenden Kosten des Anmachens mit Thon erspart und den Staub gleich direct in den Ofen mit einwirft. Nur durch sehr starke Beimischung von Thon kann man dem Zerfallen entgegenwirken, aber dann ist der Schwefelverlust und die Verunreinigung der Abbrände um so größer. In beiden Fällen kommt der Schwefelgehalt in den Abbränden sehr hoch, auf 6 bis 8 oder gar 10 Proc. Wo die Rückstände an Kupferhütten gehen, pflegen sich diese die Thonklütten ganz zu verbitten.

Die mit Thon angemachten Klütten sind mit so viel Uebelständen behaftet, daß man sich bald nach etwas Anderem umsah. Unbedingt nöthig war dies natürlich, wo man überhaupt nur Schlich zur Verfügung hatte, oder ihn so billig bekommen konnte, daß man von der Verbrennung von Stückkies ganz oder theilweise absehen wollte. An den Gruben, in denen der Kies gefördert wird, befinden sich meistens ungeheure Halden von Grubenklein, welches früher gar nicht abzusetzen war und von den Besitzern manchmal gern für die Transportkosten hergegeben worden wäre, um sich nur Raum zu verschaffen. An anderen Orten kommt der Pyrit überhaupt nur in ganz loser, grob krystallinischer Form vor, und an anderen wieder wird er durch nasse Aufbereitung, also ganz und gar in Schlichform, gewonnen. Es lag also eine starke Veranlassung dazu vor, Apparate zu construiren, in denen man das Erzklein in größeren Mengen nützlich verwenden konnte.

Man kann die Vorrichtungen zur Verbrennung von Feinkies in drei Klassen eintheilen, nämlich: 1. solche, welche mit Aufwendung von äußerer Erhitzung arbeiten, 2. solche, welche die Hitze von Stückkiesbrennern benutzen, 3. solche, welche den Feinkies ohne anderweitige Apparate für sich verbrennen.

a) Verbrennung von Feinkies mit Hülfe von Kohlenfeuerung.

Abgesehen von der Verwendung von „Klütten" ist es die älteste Methode zur Verwerthung von Feinkies, ihn auf der Sohle eines von unten geheizten Ofens auszubreiten, dessen Feuerung sich an einem Ende befindet, während das Erzklein am anderen Ende eingeführt und allmälig nach dem Feuerungsende hin bewegt wird, so oft Raum durch Ausziehen von ausgebranntem Erz entsteht. Da in diesen „Fortschaufelungsöfen" das Erz auf seinem Wege von einem zum anderen Ofenende oftmals umgewendet wird, so nahm man an, daß der Schwefel sehr gründlich ausgebrannt werden müsse. Dies ist jedoch nur in sehr unvollkommenem Maße der Fall, selbst bei 30 m langen Oefen. Zudem ist der Aufwand an Brennstoff im besten Falle recht bedeutend, nämlich nicht unter 50 Proc. vom Gewicht des Pyrits, gewöhnlich größer; man braucht viel Handarbeit, und das fortwährende Oeffnen der Arbeitsthüren bringt viel frische Luft in die Kammern (wozu selbst oft noch Feuergase durch Ritzen in der Ofensohle kommen), was auf das Ausbringen und den Salpeterverbrauch sehr ungünstig einwirkt. Wir werden daher keine Einzelheiten über diese Art von Oefen geben, sondern verweisen auf die 1. Aufl. d. W., **1**, 165 bis 168, wo der belgische Muffelofen, die Oefen von Spence, von Godin, von Imeary und Richardson beschrieben und theilweise abgebildet sind. Seitdem man erkannt hat, daß zur Verbrennung von Pyritklein keine äußere Hitze erforderlich ist, erscheinen alle solche Oefen ganz irrationell und sind wohl auch ganz ausgestorben, abgesehen natürlich von dem ganz verschiedenen Falle der Röstung von Bleiglanz und anderen Erzen, welche allerdings fremder Hitze zur Abröstung bedürfen.

b) Brennen von Feinkies durch die Hitze von Stückkiesöfen.

Als dies eingeführt wurde, bedeutete es eine große Verbesserung der alten Methoden, muß aber heute auch schon für veraltet erklärt werden, jedenfalls bei eigentlichem Pyrit. Wir werden daher auch diese Verfahren, im Gegensatz zur 1. Auflage, nur ganz kurz erwähnen.

Der erste Ofen zur Abröstung von Pyritklein mittelst der in Stückkiesbrennern abgegebenen Hitze scheint der in Frankreich am 24. Januar 1852 patentirte Ofen von Usiglio und Dony gewesen zu sein, der jedoch nicht sehr gut arbeitete. Viel wichtiger wurde der von Olivier und Perret construirte Ofen, welcher sich in den meisten französischen Werken einführte und viele Jahre lang benutzt wurde, bis er durch den Malétra-Ofen verdrängt wurde. Olivier und Perret bringen über einem gewöhnlichen Schachtofen für Stückkies eine Anzahl Thonplatten an, welche mit einer dünnen Schicht (nicht über 20 mm) Pyritstaub beschickt werden (genaue Beschreibung und Zeichnungen 1. Aufl. d. W.,

1, 171 bis 174). Man kann darin 1 Gew.-Thl. Feinkies auf 2 Gew.-Thle. Stückkies abrösten, wobei 4 bis 5 Proc. Schwefel in den Abbränden bleiben. Der ganze Ofen war ursprünglich 6 m hoch, was eine zweite Arbeitsbühne oberhalb der Hüttensohle erforderte, und viel Arbeit verursachte. Später machte man ihn weniger hoch und legte alle Thüren auf eine Seite, so daß eine Anzahl von Oefen zu einer Batterie verbunden werden konnte.

Eine einfachere Form dieses Systems, bestehend aus einer einzigen Gußeisenplatte oberhalb der Stückkiesbrenner, war (zuerst von MacCulloch) in verschiedenen Fabriken am Tyne eingeführt worden, mußte aber bald wieder aufgegeben werden (1. Aufl. S. 169 bis 171).

Eine andere Art der Ausführung desselben Princips stellt der Ofen von Hasenclever und Helbig vor (1. Aufl. S. 174 bis 178). Bei diesem ist am Ende einer Reihe von Stückkiesöfen eine Art Thurm angebracht, mit acht geneigten Thonplatten, über welche das Erzklein allmälig herunterrutschen und auf diesem Wege abgeröstet werden sollte. Aber das Princip des selbstthätigen Nachrutschens bewährte sich nicht; die Bewegung des Erzkleins mußte durch Handarbeit unterstützt werden, wobei viel falsche Luft eindrang, und obwohl viele solcher Oefen erbaut worden sind, besonders in Deutschland, so sind sie doch schon seit einiger Zeit fast oder ganz wieder abgekommen.

c) Verbrennung von Feinkies ohne äußere Erhitzung.

Hier müssen wir zunächst ein Verfahren beschreiben, welches keine besonderen Feinkiesöfen beansprucht, und nur eine Vervollkommnung der „Klüttenmethode“ darstellt. Es beruht darauf, daß Schwefelkies in Form von *sehr feinem Pulver* mit Wasser innig vermischt, schon *ohne Zuhülfenahme einer plastischen Substanz zu einer festen Masse zusammenbäckt*. Dies kommt daher, daß der fein vertheilte Pyrit bei Gegenwart von Wasser und Luft schon nach kurzer Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur sich zu oxydiren anfängt und dabei basisches Ferrisulfat entsteht, welches die einzelnen Körnchen des Pyrits fest zusammenkittet. In genügendem Maße tritt dieses Resultat jedoch nur dann ein, wenn die einzelnen Körnchen des Pyrits eben sehr klein (fast so fein wie Weizenmehl) und die Mischung mit Wasser eine höchst innige ist, und dieses läßt sich durch bloßes Sieben und Anfeuchten des Pyrits nie erreichen. Man muß daher das Erzklein auf einer Mühle mit Wasser zusammen fein mahlen und benutzt dazu in England die daselbst für Mörtelbereitung in größerem Maßstabe üblichen „pug-mills“, eine Art verticaler Mühlen, ähnlich den Oelsaatmühlen, aber oft mit rotirender Bodenpfanne, und (bei feststehender Pfanne) in der Art construirt, daß nach Ende der Operation, wenn also das Gemenge die richtige Consistenz hat, dasselbe mechanisch aus der Mühle herausgeschafft wird.

Man wirft das Pyritpulver auf die Mühle, läßt Wasser dazu laufen, und läßt nun die Mühle arbeiten, bis ein ganz gleichmäßiges, einem feinen Mörtel ähnliches Gemisch entstanden ist, welches schon für sich einigermaßen plastische Eigenschaften zeigt. Die fertige Masse wird in Schichten von etwa 12 mm Dicke auf der Decke der Kiesöfen getrocknet, öfters in Kuchen von etwa 50 cm im

Quadrat, und ist schon nach 24 bis 36 Stunden so hart geworden, daß man sie gebrauchen kann. Man zerbricht sie dann in Stücke von derselben Größe wie den Stufkies und beschickt sie zugleich mit diesem in die gewöhnlichen Kiesbrenner mit Rost. Dabei ist man an kein bestimmtes Verhältniß gebunden, denn die auf diese Weise bereiteten Klütten sind sehr hart, so daß man sie ohne Schaden auf den Boden werfen kann; sie zerfallen nicht im Kiesofen und brennen sich ebenso gut aus wie Stückkies; auch ist natürlich ihr Abbrand ebenso viel werth als derjenige des Stückkieses, während der mit Thon verunreinigte die Verwendung des aus den Kupferhütten schließlich abgegebenen Eisenoxyds sehr erschwert.

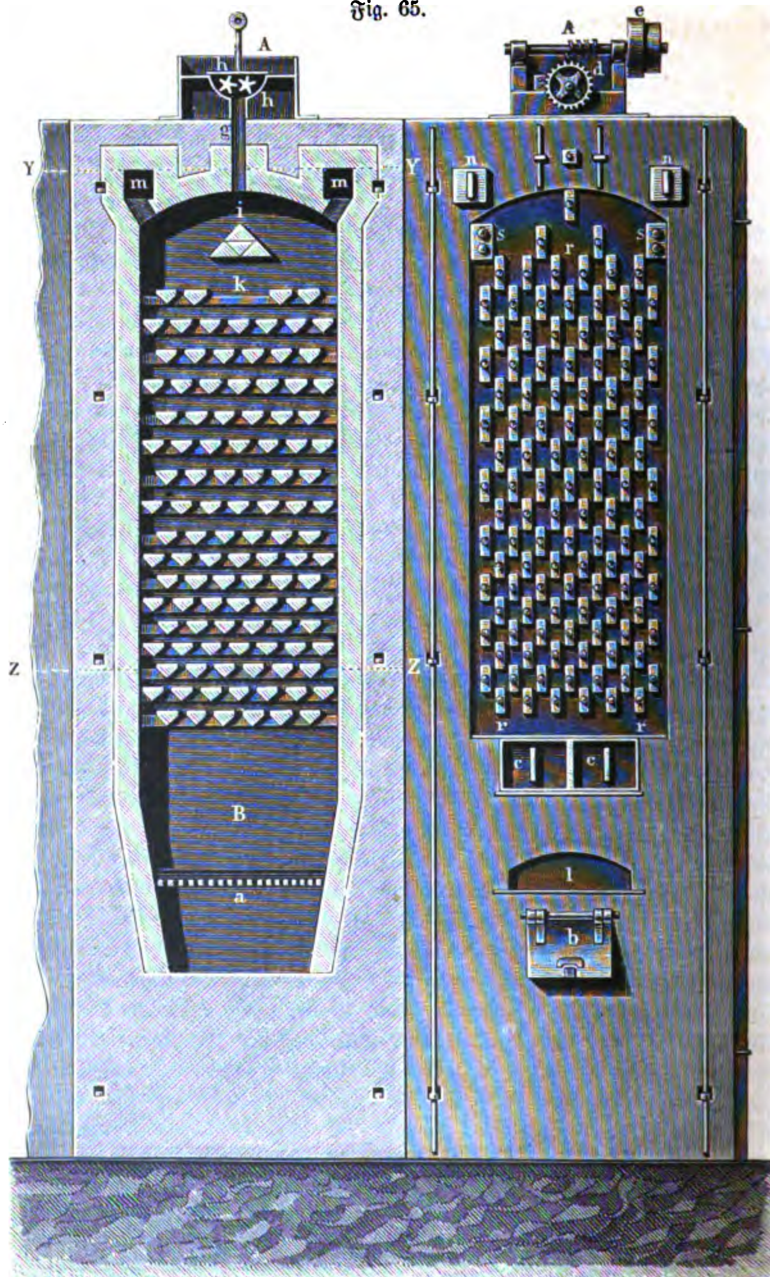
Der einzige Nachtheil dieses Verfahrens ist der, daß die Mühlen durch den harten Pyrit ziemlich leiden; aber trotzdem ist es in England in den großen Fabriken noch immer sehr verbreitet. Die Kosten desselben belaufen sich an Arbeitslohn für das Mahlen, Transport auf die Brenner zum Trocknen, Herunterschaffen, Zerbrechen, Wiegen und Ablegen vor die Brenner auf $1^1/_3$ Mark per Tonne. Dazu kommt noch eine halbe Mark für Kohlen zum Betrieb der Mühle und Verschleiß derselben, im Ganzen jedenfalls nicht über 2 Mark; außerdem natürlich noch der Arbeitslohn für das Brennen in den Kiesöfen selbst (auch wieder circa 2 Mark per Tonne in Nordengland).

Dasselbe Ergebniß wird vielleicht in vollkommenerer, jedenfalls aber weitaus kostspieligerer Weise durch das Verfahren von H. Wurtz erreicht (Ver. St. Pat. Nr. 252 287). Er mischt das Erzklein mit gepulvertem metallischem Eisen, befeuchtet das Gemenge mit einer Lösung von Eisenvitriol und läßt das Ganze durch Rosten zusammenkitten.

Das eben erwähnte Verfahren ist nicht anwendbar in den Fällen, wo die größere Menge oder das Ganze des zu verwendenden Kieses in Form von Erzklein gegeben ist. Hier konnte man früher nur die oben (S. 225) erwähnten Muffelöfen mit allen ihren Schattenseiten anwenden. Der Erste, welcher zeigte, daß die durch die Verbrennung des Eisenbisulfurets erzeugte Hitze vollkommen ausreicht, den Vorgang ohne Mitwirkung von äußerer Hitze durchzuführen, ganz ebenso bei Feinkies wie bei Stückkies, war Moritz Gerstenhöfer, dessen Oefen (welche zuerst 1864 in Gang kamen und durch eine Beschreibung von Bode 1866 bekannter wurden) in der 1. Aufl. d. W. **1**, 182 bis 192 ausführlich beschrieben und durch viele Abbildungen verdeutlicht sind. Wir geben hier nur die Zeichnungen, Fig. 65 bis 68, und eine kurze Beschreibung. Der Ofen ist ein Schacht von 5,2 m Höhe, 1,3 m Länge und 0,8 m Breite, gefüllt mit einer großen Anzahl von Thonprismen, die so angeordnet sind, daß die Zwischenräume je zweier Prismen auf die Prismen der oben und unten benachbarten Schichten treffen. Das Erzklein wird durch geriffelte Speisewalzen eingeführt und fällt von Schicht zu Schicht herunter, wobei es die auf den Prismen liegenden Theilchen entsprechend der natürlichen Böschung des Erzes herunterstößt. Ehe man mit der Speisung durch Erz beginnt, wird der Ofen durch ein Kohlenfeuer auf helle Rothgluth gebracht; später ist die Verbrennung des Pyrits durch die von unten eintretende Luft eine genügende Wärmequelle.

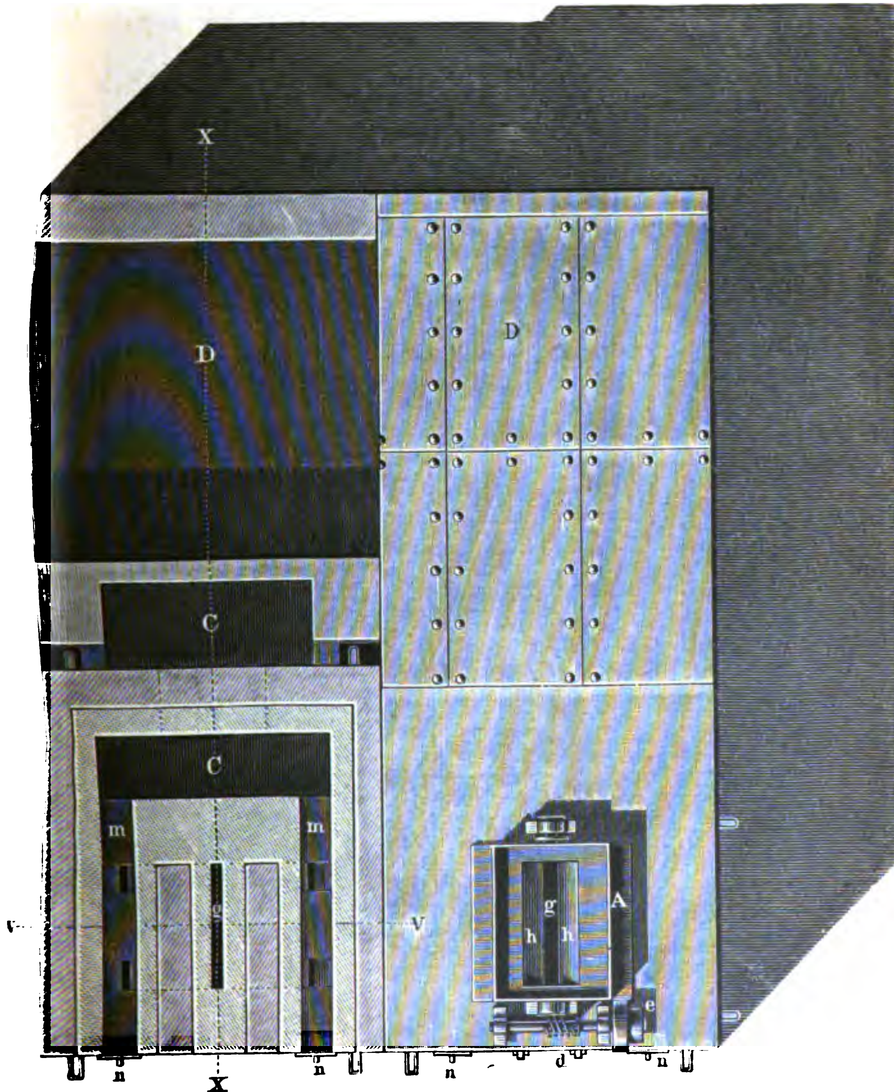
Die beiden großen Nachtheile des Gerstenhöfer-Ofens sind die große Menge des darin erzeugten Flugstaubes und die sehr unvollkommene Entschwefe-

Fig. 65.



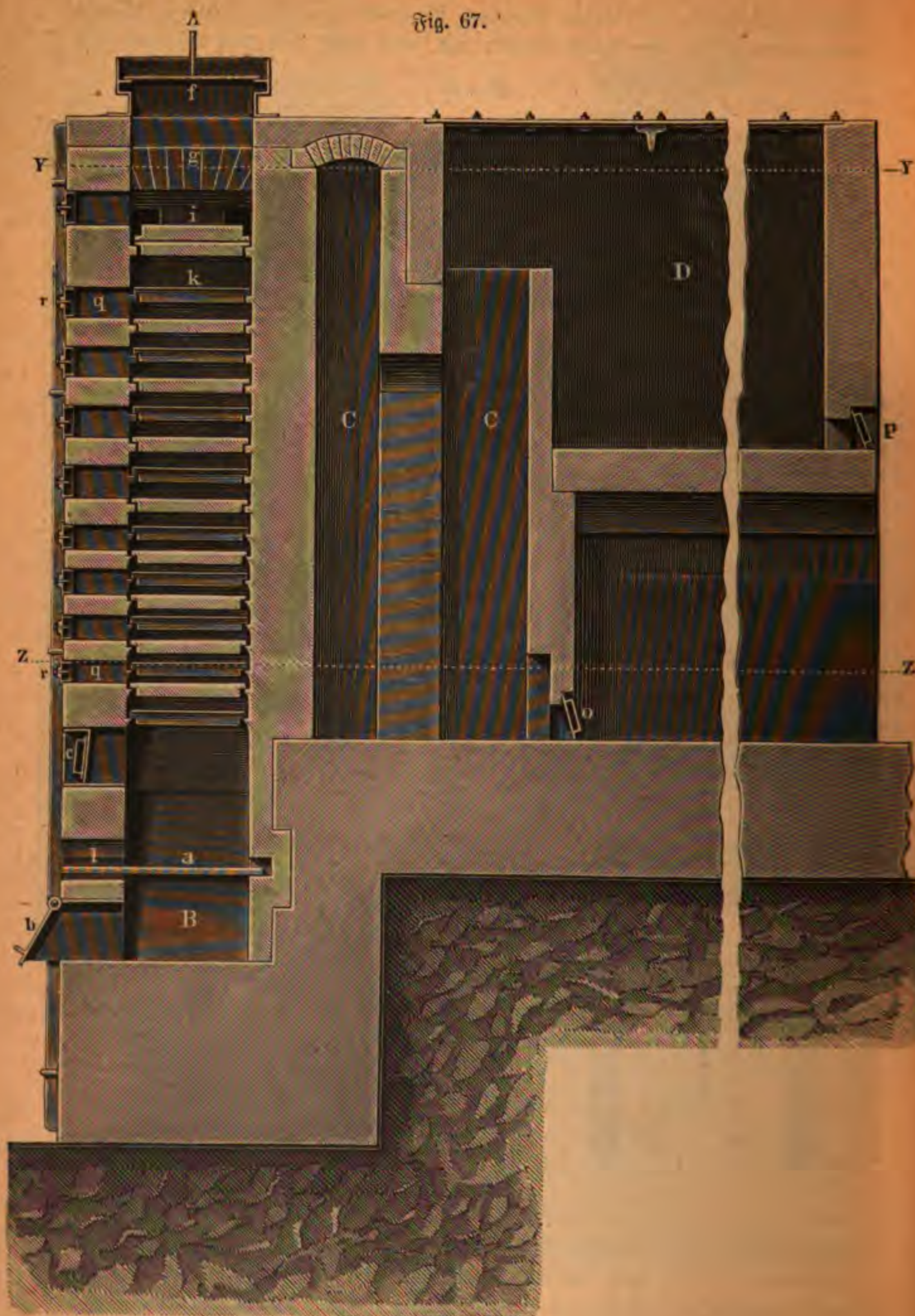
lung. Besonders aus diesen Gründen ist jener sinnreiche Apparat beinahe allenthalben wieder abgeschafft worden und wird heute nur zum Abrösten von

Fig. 66



Rohstein in einigen wenigen Kupferhütten und in Freiberg für gemischte Erze angewendet. Man kann im Allgemeinen angeben, daß er sich für Erze oder Hüttenproducte mit 25 bis 36 Proc. Schwefel eignet. Unter 25 Proc. geht er

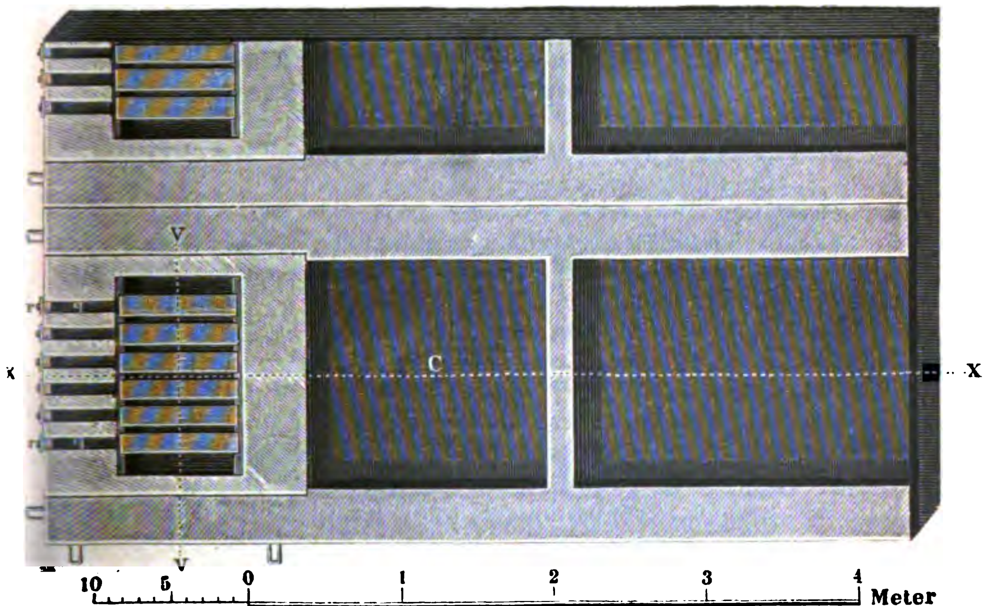
Fig. 67.



gar nicht; oberhalb 36 Proc. steht er dem sofort zu beschreibenden Etagenofen weitaus nach.

Mit jedem dieser Oefen kann man 2500 bis 3000 kg Kies in 24 Stunden abrösten, muß aber dann schon den Sammelraum *B* mindestens einmal alle sechs Stunden entleeren. Auch so ist die Menge des Flugstaubes, welcher von dem Zuge mit fortgeführt wird, so groß, daß nicht daran zu denken ist, das Röstgas durch einen Gloverthurm gehen zu lassen. In Freiberg, wo der Gerstenhöfer-Ofen noch immer für Schliech ausschließlich in Anwendung steht, muß man deshalb die alte, lästige Einrichtung der Cascaden und Kochtrommeln für die Salpetersäure und Nitrose anwenden. Die Gluth bleibt bis unten hin bestehen, und

Fig. 68.



die Abröstung ist dabei so schlecht, daß selbst beim Zumischen von 30 Proc. Abbränden das Röstgut noch 11 Proc. Schwefel enthält, weshalb man die neueren Oefen 1 m tiefer gemacht hat. Ausführliche Angaben über die Function dieses Apparates finden sich in der ersten Ausgabe dieses Werkes; sie gelten auch heute noch, haben aber wenig Wichtigkeit, da wohl kaum Jemand an eine Einführung des Gerstenhöfer-Ofens an neuen Orten denken wird.

Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. **45**, 228) hätte Perret neuerdings einen dem Gerstenhöfer'schen ähnlichen, aber von dessen Fehlern freien Ofen construirt. Der Pyrit soll darin vollständig ausgenutzt und nur halb soviel Arbeit wie bei Malétra-Oefen (s. u.) erfordert werden. Zur Zeit, als dieser Bericht erschien, war augenscheinlich der betreffende Ofen noch im Ver-

suchsstadium, und da seitdem nichts darüber verlautet hat, muß man annehmen, daß er sich doch nicht bewährt hat.

Die durch Gerstenhöfer's Erfindung nur unvollkommen erreichte Absicht ist auf sehr einfachem Wege wirklich erreicht worden, in der That so einfach, daß man nicht einmal daran dachte, die Erfindung zu patentiren, obwohl sie sich später als außerordentlich wichtig erwies. Malétra, Besitzer der Fabrik zu Petit Quevilly bei Rouen, wo längere Zeit der Feinkies in Olivier-Perret'schen Oefen gebrannt worden war, kam auf den Gedanken, den oberen Theil dieses Ofens von dem unteren zu trennen und das Erzklein durch seine eigene Verbrennungshitze abzurösten, ohne Unterstützung eines Stückkiesbrenners. Diese, um 1867 herum mit Hülfe von Tinel ausgearbeitete Idee hatte vollständigen Erfolg; aber trotzdem, und obwohl der so construirte „Etagenofen" oder „Plattenofen" der einfachste und billigste aller Feinkiesöfen ist, wurde er doch verhältnißmäßig langsam bekannt. Erst seit 1873, wo die Wiener Weltausstellung die Aufmerksamkeit auf ihn lenkte, verbreitete er sich mit großer Schnelligkeit; in England erst seit 1880, nachdem er dort durch vorliegendes Werk bekannt geworden war.

Der erste Ofen außerhalb Frankreichs scheint in der Fabrik von Gebrüder Schnorf zu Uetikon am Züricher See 1870 gebaut worden zu sein; der erste in Deutschland in der Kunheim'schen Fabrik in Berlin. In anderer Gestalt sind übrigens die so einfachen Plattenöfen gewiß auch schon früher im Gebrauch gewesen; sicher ist aber, daß ihre erfolgreiche Anwendung für Pyritkleinröstung erst von Malétra's Fabrik durchgesetzt worden ist.

Fig. 69 giebt einen Längsdurchschnitt und Fig. 70 einen Querdurchschnitt, letzteren durch zwei benachbarte Oefen; gewöhnlich sind mehrere neben einander aufgestellt. Um ihn in Gang zu setzen, dient der Kohlenrost *a* mit Feuerthür *b*, die jedoch nebst dem Aschenfall vermauert wird, sobald der Ofen Weißgluth angenommen hat. Während der Feuerung mit Kohlen bleibt die oberste Arbeitsthür offen. Man beschickt dann die fünf Platten *cdefg* mit Feinkies durch die Arbeitsthüren *hik*, worauf der Pyrit sofort Feuer fängt. Die nöthige Luft wird durch den Canal *l* eingeführt und beliebig regulirt. Die Gase ziehen in der durch die Pfeile angedeuteten Schlangenlinie über alle Platten hin, entweichen durch den Fuchs *m* in die Flugstaubkammer *n* und gehen durch *o* nach der Bleikammer, eventuell nach einer anderen Flugstaubkammer. Die Kammer *n* ist mit einer Gußplatte *p* abgedeckt und auf dieser Decke stehen Bleipfannen *rr*, in denen sämmtliche Kammersäure von 52 bis 60° B. abgedampft werden kann. Die Säure der Pfannen communicirt wie gewöhnlich durch Heber, oder auch durch einfache Ueberläufe. Jede der 2,40 m langen und 1,50 m breiten Etagen besteht aus acht Platten, in zwei Reihen von je vier; die Platten ruhen seitlich in den Seitenmauern des Ofens, in der Mitte auf Trägern von feuerfestem Thon *ss*, deren Form durch Fig. 71 noch mehr anschaulich gemacht werden wird. Sie sind nicht in gleichen Abständen von einander, wie man es auch auf der Zeichnung sieht; die oberen Etagen, auf denen sich mehr Gas entwickelt, sind etwas höher als die unteren, welche zugleich die strahlende Wärme der Thonplatten um so nöthiger haben. Am geeignetsten für die oberen Etagen ist ein lichter Abstand zwischen den

Fig. 69.

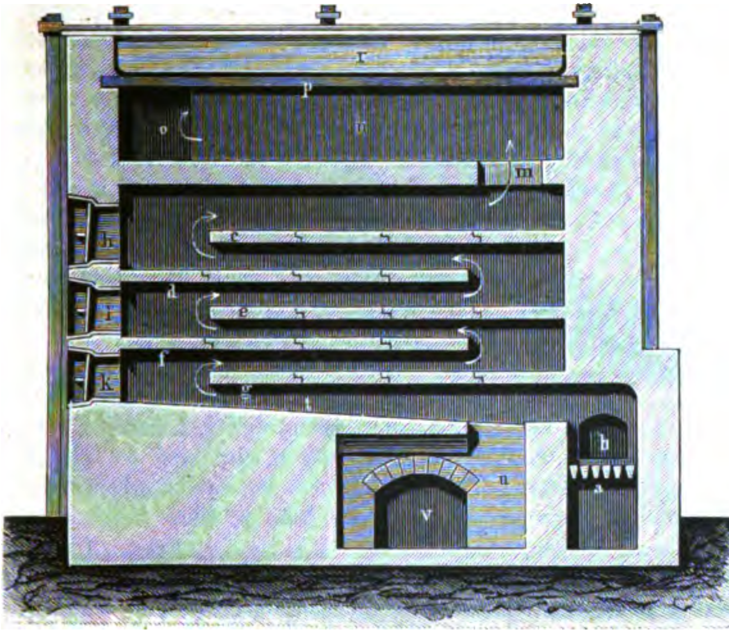
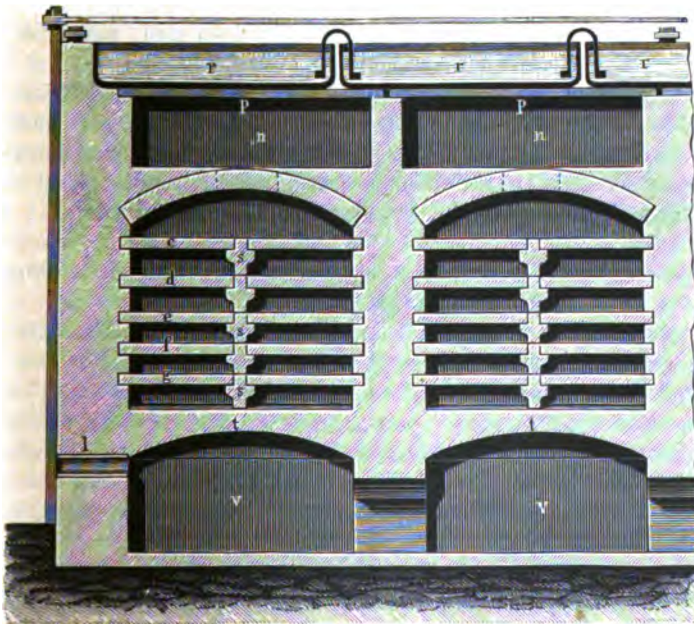


Fig. 70.



Platten von 11 cm. Um eine größere Menge von Erz abrösten zu können, kann man sich nun freilich nicht damit begnügen, wie bei dem Olivier-Perret'schen Ofen, die Masse ruhig liegen zu lassen; da hier die äußere Erhitzung durch die Gase des Stückkiesofens fehlt, so würde die Verbrennung zu unvollständig sein und die Hitze bald so sehr sinken, daß die Verbrennung ganz aufhören würde. Man muß also die Masse in Bewegung setzen, was auf folgende Weise geschieht. Alle vier Stunden wird durch die Thür *k* der Inhalt der untersten Platte *g* auf das Gewölbe *t*, welches oben abgeebnet ist, aber nach hinten sich absenkt, ausgezogen, nachdem vorher das darauf liegende, nun ganz abgeröstete Erz durch dieselbe Thür *k* und den Fuchs *u* in den Keller *v* geschoben worden ist. Dann stößt man durch die Thür *i* den Inhalt von *f* nach der Platte *g* hinunter und ebnet ihn daselbst wieder. Ebenso verfährt man successive mit den höheren Platten, bis man oben die Platte *c* ganz leer bekommt, die nun mit frischem Erz beschickt wird. Wenn vier Oefen zusammengebaut sind, so kommt je einer davon alle Stunden daran. Der Inhalt des Kellers *u* wird durch die Thür *v* alle Tage einmal ausgeräumt. Die Bewegung des Erzes beim jedesmaligen Befördern von einer Etage zur anderen bewirkt seine gründliche Verbrennung und befördert zugleich dadurch die Ofentemperatur. In vier Oefen obiger Dimensionen werden täglich 3000 kg Pyritklein abgeröstet; man rechnet 32 bis 35 kg Pyrit auf jedes Quadratmeter der Platten.

Fig. 71.



Zuweilen construirt man die Etagen in Form eines sehr flachen Gewölbes, der größeren Stabilität halber; doch ist dies nicht empfehlenswerth, da das Erz sich in den Zwickeln anhäuft und nicht gut herausgeschafft werden kann. Die Oberseite der Platten sollte eben sein; der Unterseite kann man, namentlich bei breiteren Platten, eine gewölbte Form geben. Manche Fabrikanten ziehen es vor, die Oefen so zu bauen, daß die Thonplatten, welche die Etagen bilden, nicht in das Seitenmauerwerk eingeschlossen sind, weil man sie dann leichter erneuern kann. Neuerdings hat man die Platten stärker gemacht, um die sonst angewendeten Mittelträger (Fig. 71) entbehren zu können, welche beim Arbeiten im Ofen sehr im Wege sind. Solche einfache Platten macht man im Lichten 1 bis 1,1 m breit.

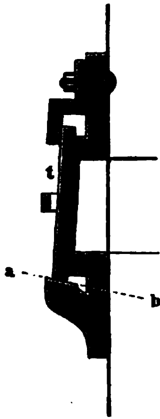
In Deutschland hat der Malétra'sche Plattenofen vielfache Verbesserungen erfahren, von denen nur folgende erwähnt sein mögen.

Bei Kunheim's Einrichtung wird beim Chargiren auf beiden Seiten gleichzeitig gearbeitet, und dadurch die Zeit sehr verkürzt, während welcher die Thüren geöffnet sein müssen. Man kann in dem Ofen noch Stücke bis 17 mm Durchmesser befriedigend abrösten. Zum Betriebe eines bis vier Oefen sind je zwei Arbeiter per Schicht erforderlich. Bei Bode's Ofen bedient ein Mann vier Oefen zu 3000 kg Kies in 24 Stunden und schafft zugleich den Abbrand heraus; zum Auskarren des Abbrandes ist ein zweiter Mann jede zweite Schicht drei Stunden lang beschäftigt.

Die von Schaffner zu Außig construirten Plattenöfen, von welchen ich durch die Güte des Erbauers in den Figuren 72 bis 76 vollständige Constructions-

zeichnungen zu geben im Stande bin, sind in einigen Einzelheiten von den ursprünglichen Malétra'schen verschieden, und gehören jedenfalls zu den besten, welche existiren. Es sind bei diesen sieben Platten vorhanden, von denen jede durch eine eigene Thür bedient wird, und zwar drei von der einen und vier von der anderen Seite. An der ersten Seite befindet sich auch die Aschenfallthür von etwa $^1/_2$ m im Quadrat zum Ausziehen der Abbrände, welches demnach in gewöhnlicher Weise, nicht durch den etwas schwer zugänglichen „Keller" von Malétra geschieht. Die Thüren gleiten sämmtlich mit ihren abgehobelten Rändern auf gleichfalls abgehobelten, an die Frontplatten angegossenen Leisten; eine weitere Dichtung oder Verschmierung ist durchaus nicht nöthig. An die Frontplatten ist eine Anzahl von eisernen Kniestücken angebolzt, welche zwischen ihrem gekröpften Theile und den abgehobelten Leisten hinreichenden Raum frei lassen, daß die Thüren darin hin- und hergleiten können, und es sind so viel dieser Theile vorhanden, daß die Thüren immer von je dreien derselben gehalten sind (Fig. 77).

Fig. 77.



Diese Art Arbeit ist augenscheinlich viel billiger, als wenn Alles in einem Stücke gegossen wäre, weil das Hobeln dabei sehr einfach ist, und auch viel billiger, als die oben S. 210 abgebildete, in England gebräuchliche Einrichtung, ohne darum weniger zweckentsprechend und solid als die letztere zu sein. Besondere Luftöffnungen sind nicht vorhanden, da trotz der abgehobelten Dichtungsflächen Luft genug zum Betriebe des Ofens eindringt; die Regulirung muß eben hier ganz durch den Schornsteinschieber geschehen.

Die einzelnen Etagen werden durch Platten aus bester Chamottemasse gebildet, welche ohne Mittelstützen quer über die ganze Breite des Ofens hinlaufen; sie sind 1,5 m lang (= der Breite des Ofens zuzüglich der Auflage an beiden Enden) und je 0,5 m breit; ihre untere Seite ist gewölbeartig gestaltet, in der Mitte sind sie etwa 90 mm, an den Enden etwa 130 mm stark.

Die Decke der ganzen Ofenreihe wird durch einen Flugstaubcanal gebildet, welcher sich hinter den Oefen noch in eine größere Kammer fortsetzt, aus der das Gas während des Anheizens durch einen unterirdischen Canal zum Schornstein, während der Arbeit selbst aber durch ein eisernes Rohr zum Glover-Thurm geleitet wird. Durch den Flugstaubcanal hindurch geht für jeden Ofen ein Fülltrichter für den Pyritstaub; das Trichterrohr ist durch einen kleinen gußeisernen Conus (mit der Basis nach unten) verschlossen, welcher sich oben in eine aus dem Trichter herausragende Stange fortsetzt; diese ist fest mit einem wagerechten zweiarmigen Hebel verbunden, dessen Drehpunkt außerhalb des Rumpfes liegt, und dessen äußerer Arm mit einem Gegengewichte versehen ist. Dies gestattet, den mit Erzklein gefüllten Trichter leicht und augenblicklich durch Niederdrücken des äußeren Hebelarmes zu entleeren; die neu aufgeschüttete Charge bewirkt nach dem Niedergehen des Ventilconus wieder einen gasdichten Verschluß. Am Ende des ganzen Systemes befindet sich die oben erwähnte Staubkammer, an welche sich

der Glover-Thurm unmittelbar anschließt. In diesem Ofen werden St[a]
und Graupen zugleich gebrannt, und bis auf 1 Proc. Schwefel abgerö[st]
man erspart es sich also hier, das Erzklein fein zu mahlen, was in man[ch]
anderen Fabriken noch geschieht.

Einer der hauptsächlichsten Vorzüge des Etagenofens ist der, daß das [Erz] darin weit besser als sonst ausgebrannt wird, nicht nur im Vergleich mit ande[ren] Formen von Feinkiesöfen, sondern selbst mit den besten Stückkiesöfen. Selbst o[hne] das Erzklein fein zu mahlen, kann man den Schwefel in den Abbränden sehr le[icht] auf 1,5 Proc. herunterbringen. An vielen Orten, z. B. in Uetikon, kommt [der] Durchschnittsgehalt der Abbrände nie über 1 Proc., und bleibt oft darunter. [In] der Fabrik von Malétra selbst kommt man auf 0,6 bis 0,8 Proc., jedoch [nur] dadurch, daß man den Feinkies zu einem gleichförmigen Pulver mahlt. Auch [die] durch die Oefen gehende Erzmenge ist von Einfluß auf diesen Punkt. So[rel] giebt an, daß man in einer Ofenbatterie, wenn man 34 bis 35 kg Erz [pro] Quadratmeter in 24 Stunden durchsetzte, regelmäßig auf 0,75 Proc. Schw[efel] hinab kam; bei 36 kg stieg der Schwefelgehalt auf 1 Proc., bei 32 kg sa[nk er] auf 0,42 Proc. Selbstredend kann man solche Zahlen nur bei reinen, [von] Zink, Blei u. s. w. freien Erzen erwarten. Daher werden die Abbrände [der] Plattenöfen gern für Hochöfen und andere metallurgische Zwecke angekauft.

In einem Ofen mit sechs Platten sollte kaum eine violette Flamme sich[tbar] sein, wenn man die Beschickung von der obersten auf die zweite Platte hinu[nter] krückt. Die zweite Platte ist hellrothglühend, die dritte etwas weniger, un[d so] fort; der hintere Theil der fünften sollte nur bei Nacht sichtbar sein, durch [das] von der vierten Platte ausgestrahlte Licht, und die sechste sollte ganz sch[warz] erscheinen.

Sorel fand auf den verschiedenen Platten folgenden Schwefelgehalt:

Im frischen Erze	50	Proc.
Auf der ersten Platte	32	„
„ „ zweiten „	17	„
„ „ dritten „	7	„
„ „ vierten „	5	„
„ „ fünften „	2	„
„ „ sechsten „	0,75	„

Er fand regelmäßig die eine Hälfte des Schwefels in den Abbränd[en in] Gestalt von Monosulfuret, die andere in der von Ferrisulfat.

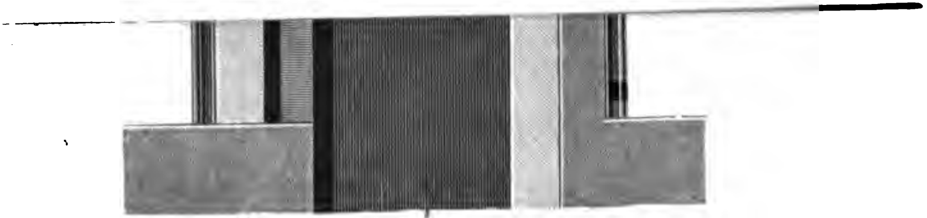
Eine Reihe von Gasanalysen aus den verschiedenen Etagen eines Mal[étra]-Ofens giebt F. Fischer (vergl. S. 292).

Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 298) fand bei Oefen [mit] sieben Platten, welche alle acht Stunden beschickt werden, so daß jede Beschi[ckung] $7 \times 8 = 56$ Stunden im Ofen zubringt, bei zwei Reihen (a. und b.) v[on] 23 und 26 Versuchen folgende Mittelgehalte des Erzes an Schwefel in Pro[c.]

Zu Seite 235.

Fig. 75.

Schnitt nach *A B*



	a.	b.		
Frisches Erz	50,00	50,00	Proc.	S
Oberste Platte . . .	32,27	32,81	„	„
Zweite „ . . .	21,41	17,55	„	„
Dritte „ . . .	12,77	11,09	„	„
Vierte „ . . .	6,39	5,05	„	„
Fünfte „ . . .	4,08	3,42	„	„
Sechste „ . . .	2,35	2,56	„	„
Siebente „ . . .	2,27	1,96	„	„

Wenn der Zug zu stark ist, so kühlen sich die unteren Platten zu sehr ab, und die oberen werden heißer. Dies kann den Anschein verursachen, als ob der Proceß sehr gut ginge; aber es kommt bald anders heraus. Wenn im Gegentheil zu wenig Zug ist, so wird die unterste Platte leuchtend und der Schwefelgehalt der Abbrände steigt rasch. In beiden Fällen findet auf der zweiten Platte eine Sinterung, und in Folge davon schlechte Abröstung statt. Man kann dem abhelfen, indem man an der Thür der zweiten Platte etwas Luft einläßt, oder auch, indem man mit der Beschickung etwas Abbrand mischt. Die Zulassung von Luft auf die Zwischenplatten ist auch dazu dienlich, etwa zurückgebliebene Oefen vorwärts zu bringen, und den etwa von der ersten Platte sublimirenden Schwefel zu verbrennen, was bei zu heiß gehenden Oefen oder auch bei feuchtem, Schwefelwasserstoff ausgebendem Pyrit nothwendig werden kann; aber dieses Hilfsmittel, welches bei richtigem Gebrauche sehr nützlich ist, muß immer mit Vorsicht angewendet werden, damit die Bodenplatten nicht durch Mangel an Luft zu kalt werden.

Bei normalen Arbeitsbedingungen wird alle zur Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure erforderliche Luft auf der untersten Platte eingeführt, und diese große Luftmenge kann die Temperatur der beinahe ausgebrannten Masse so weit erniedrigen, daß das Ferrisulfat nicht mehr zersetzt wird. Man versuchte bei Malétra zuerst dies dadurch zu vermeiden, daß man das Röstgas unter die Bodenplatte zurückführte, wodurch man diese heizte und den darunter befindlichen Raum noch als Staubkammer ausnutzte; aber dies ging nicht an und wurde sehr bald wieder aufgegeben. Man hat sogar versucht, die Hitze der Röstgase zur Vorwärmung der Verbrennungsluft auszunutzen. Aber dies muß augenscheinlich sehr störend für den Zug sein, und wird sich auf die Länge kaum bewähren. Man könnte denselben Vortheil mit größerer Leichtigkeit erreichen, wenn man am Boden nur die unbedingt zur Beendigung des Röstens erforderliche Luft zuließe, und die übrige Luft durch einen Regulirungsschieber in der obersten Arbeitsthür einführte. In diesem Falle wird die Bodenplatte im Finstern deutlich glühend erscheinen. Man kann dieses Verfahren jedoch nur bei sehr gutem Zuge durchführen, z. B. wenn man das Gas vor dem Eintritt in die Kammer bedeutend ansteigen und es auf keinem Theile seines Weges hinabsteigen läßt. Die Ofenwände müßten in diesem Falle ziemlich dick gemacht werden, um Wärmeverlust im unteren Theile des Ofens zu vermeiden; andererseits müßte man eine Ueberhitzung der obersten Platte dadurch verhüten, daß man den Gascanal recht hoch macht und

die Ableitung der Wärme von dort durch Aufsetzen von Säureverdampfpfannen und dergleichen befördert.

Der Malétra-Ofen eignet sich am besten für reiche Erze. Bei 50 procentigem Erz bekommt man gute Resultate, wenn man auf das Quadratmeter in 24 Stunden 32 bis 37 kg Erz verbrennt. Die unterste Grenze ist 28 kg, aber dies darf nur ausnahmsweise geschehen, weil die Oefen sonst kalt werden.

Für arme Erze unter 38 Proc. Schwefelgehalt ist der Plattenofen nicht gut brauchbar.

Plattenöfen sind leichter als Stückkiesöfen zu führen, brauchen aber etwas mehr Arbeit. Man nimmt gewöhnlich an, daß ein Mann täglich 1000 kg Pyrit beschicken, brennen und ausziehen kann; das Maximum ist 1250 kg. Am besten giebt man jedem Manne fünf Oefen, so daß jeder Ofen alle fünf Stunden an die Reihe kommt. Sauenbildung kommt hier kaum je vor. Die Arbeitsthüren dürfen nie länger als unbedingt nöthig offen gelassen werden; wird dies beobachtet, so ist das Ausbringen an Säure und der Salpeterverbrauch bei Plattenöfen gerade so gut wie bei den besten Stückkiesöfen. Wenigstens ist mir dies in allen von mir besuchten Fabriken versichert worden.

Wenn ein Ofen frisch in Betrieb gesetzt werden soll, so muß er natürlich wie gewöhnlich gut ausgetrocknet werden. Die Verbindung mit den Kammern wird verschlossen, und auf den Platten ein Kohlenfeuer angemacht, wobei man mit der untersten beginnt und nöthigenfalls einen provisorischen Kamin aufsetzt. Nach vier bis fünf Tagen, wenn der Ofen mäßig roth glüht (es ist nicht nur unnöthig, sondern geradezu schädlich, bis auf helle Rothgluth zu gehen), wird das noch übrige Feuer ausgezogen, Pyrit auf die drei obersten Platten beschickt und die Verbindung mit den Kammern geöffnet, worauf der Proceß, wie oben beschrieben, weiter geht.

Im Laufe der letzten 10 Jahre sind die Plattenöfen auch in verschiedenen englischen Fabriken, überall mit vollem Erfolge, eingeführt worden, in großartigster Art in den Newcastle Chemical Works, wo 129 Oefen der S. 235 beschriebenen Art errichtet worden sind, welche wöchentlich 600 bis 650 Tons spanischen Pyrit verbrennen. Jeder Ofen empfängt alle acht Stunden eine Beschickung von 225 bis 237 kg Feinkies.

Andere Formen von Etagenöfen.

Der Ofen von Finch, W., J. und S. Willoughby (Engl. Pat. Nr. 2913, 1883) unterscheidet sich von einem Malétra-Ofen nur dadurch, daß die Platten nicht horizontal, sondern abwechselnd nach verschiedenen Seiten geneigt sind.

Mactear (Engl. Pat. Nr. 3701, 1878) beschreibt einen ein wenig abgeänderten Malétra-Ofen.

Hasenclever und Helbig haben einen Ofen beschrieben, der gewissermaßen zwischen Gerstenhöfer's und Malétra's in der Mitte steht. Dieser Ofen, dessen Zeichnung und Beschreibung in der 1. Aufl. d. W. 1, 196 bis 198 zu finden ist, scheint nie in der Wirklichkeit ausgeführt worden zu sein.

Bramwell (Deutsch. Pat. Nr. 22758) hat einen complicirten Pyritofen construirt, in welchem, entgegengesetzt den gewöhnlichen Feinkiesöfen, die frische Luft mit dem rohen Erz zusammentrifft und die Röstgase nach und nach über theilweise abgeröstetes Erz und zuletzt über die fast erschöpften Abbrände geführt werden. Dies wird dadurch durchgeführt, daß fünf Röstherde in einer Reihe gebaut werden, von denen jeder einen mit einem Hauptcanal communicirenden Gasabzugscanal besitzt, welcher mittelst einer Drosselklappe auf- oder zugestellt werden kann, so daß man den Gasstrom nach Belieben leiten kann. Der letzte Ofen communicirt mit dem ersten durch einen unterirdischen Canal, so daß man einen regelmäßigen Rundgang, wie bei Soda-Auslaugungsgefäßen, einrichten kann.

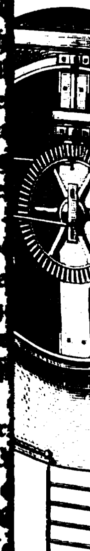
Die Nothwendigkeit, bei Malétra'schen und ähnlichen Oefen die Thüren häufig zu öffnen, verursacht viel Arbeit und stets auch Einströmen von falscher Luft. Diese Uebelstände sind in äußerst geistreicher Weise in dem mechanischen Röstofen von Gebrüder Macdougall aus Liverpool vermieden worden, leider mit Einführung anderweitiger Schattenseiten, welche zu einem Aufgeben dieser Oefen geführt haben. Aber da sie trotzdem die theoretisch besten aller Feinkiesöfen sind, so möge ihre Beschreibung dennoch hier gegeben werden, da die bei ihnen vorhandenen Uebelstände möglicherweise doch durch weitere Erfindungen vermieden werden können. Der in Fig. 78 bis 80 gezeichnete Ofen besteht aus einem gußeisernen Cylinder, 1,85 m im Durchmesser und 3,50 m hoch, aus sieben einzelnen Ringen *aa* zusammengeschraubt und mit Boden versehen, aber oben offen. Die einzelnen Ringe sind so gegossen, daß ihr unterer innerer Rand als Widerlager für flache Gewölbe b_1 bis b_6 dienen kann, welche den Innenraum des Cylinders in sieben vertical über einander liegende Kammern theilen, deren oberste oben offen ist. Die Gewölbe, sowie auch der gußeiserne Boden des Cylinders sind sämmtlich in der Mitte durchbrochen und gestatten den Durchgang einer stehenden gußeisernen Welle *c*, 0,15 m dick, welche durch das Stirnrad *d*, die mit Trieb versehene Riemscheibe *e* und die als Motor dienende Dampfmaschine *f* in Umdrehung versetzt wird. An der Welle sind oben und unten die Doppelbecher *g* und g_1 angebracht, in welche die am obersten Gewölbe und am Cylinderboden befestigten Ringe *h* und h_1 eingreifen; die letzteren sind fest, während die Becher $g g_1$ sich mit der Welle drehen, und ein Flüssigkeitsverschluß (Wasser dürfte dabei zu schnell verdampfen; vermuthlich könnte man recht gut statt einer Flüssigkeit Sand anwenden) macht die Ein- und Austrittsstelle der Welle somit leicht gasdicht. Man bemerkt ferner die an der Welle fest angebrachten, mit abwärts gestellten Zähnen versehenen gußeisernen Arme i_1, i_2 &c. bis i_7. Die Zähne derselben sind abwechselnd in umgekehrter Richtung gestellt, so daß der Arm i_1 den Erzstaub vom Centrum nach der Peripherie, i_2 denselben von der Peripherie nach dem Centrum schiebt, i_3 wieder wie i_1, i_4 wie i_2 und so fort wirkt. Dem entsprechend enthalten die Gewölbe abwechselnde Durchbrechungen, b_1, b_3 und b_5 am Rande, b_2, b_4 und b_6 in der Mitte; bei den letzteren ist aber eine große, 0,372 m im Durchmesser haltende, mit einer eisernen Röhre ausgefütterte Centralöffnung, welche um den Wellbaum herum dem Staub und Gas freien Spielraum giebt, während in den anderen Böden die Welle von

einem Eisenrohre so dicht umgeben ist, daß fast gar kein Staub und noch we Gas durchpassiren kann. Das Erzklein (welches übrigens nur durch ein von je einer Oeffnung auf 25 mm zu passiren braucht, also Stücke von größe enthalten darf) wird durch den Elevator *k*, der ebenfalls von der Masch bedient wird, nach oben gehoben, und entleert sich auf den obersten Boden b_1 ihn der Arm i_1 umherführt und allmälig der Peripherie zuleitet; dabei wird Erz durch die Hitze der Gase vollständig getrocknet. Von der obersten off Kammer wird nun das am Rande bei *l* herunterfallende Erz durch den K bei *A* continuirlich in die erste geschlossene Kammer eingestoßen; der Kolbe kann entweder durch die Stange *B* oder *C* in hin- und hergehende Bewe versetzt werden, und man kann ihn beliebig schneller oder langsamer gehen l wodurch die Speisung mit Erz vollkommen genau regulirt werden kann. Arm i_2 schafft nun das Erz nach dem Centrum von b_2, wo es hinabfällt, v nach der Peripherie von b_3 gebracht wird, dort wieder hinabfällt und so fort ganz allmäliger Bewegung, und fortwährend durch die Zähne der Arme gewendet, bis es endlich am Boden ankommt und durch das Rohr *m* entleert Die zwei Schieber *n* und *o* bewirken, daß man den Inhalt von *m* ohne verlust oder Eindringen von Luft nach außen schaffen kann. Da der Ofen wä der Operation in voller Gluth ist, und zwar oben am heißesten, so entz sich das Erz, sowie es in der ersten geschlossenen Kammer auf dem Bode ankommt, und wird auf seinem allmäligen schraubenförmigen Wege nach vollständig abgeröstet. Die nöthige Luft wird durch die Luftpumpe *p* conti lich und in genau nöthiger Quantität zugeführt, und die Röstgase entwe durch das Rohr *r* nach den Kammern.

Die hier gezeichneten Dimensionen reichen für die Verbrennung von 350 Erzklein pro 24 Stunden aus; mit acht Kammern statt der sechs (geschlosse kann man 5000 kg abrösten. Auch für Gasreinigungsmasse eignet sich Apparat vorzüglich, aber dann nur mit vier Kammern. Der Kohlenverb bei dem gezeichneten Apparate belief sich in einer nordenglischen, dem Ver bekannten Fabrik auf 4000 kg wöchentlich, sämmtlich zum Betreiben Maschinerie; eine zweipferdige Maschine und ein 37 mm weites Dampfrohr für den größten Ofen ausreichen. Der Arbeitslohn war 85 Mark per W was eigentlich ziemlich hoch erscheint, da der Ofen ja ganz automatisch arb aber es war damals nur ein Ofen im Gange, ein zweiter in der Aufste begriffen und ein dritter bestellt, und die Eigenthümer erwarteten, mit dems Arbeiterpersonale sämmtliche drei Oefen bedienen zu können. Jedenfalls ist dabei von der Geschicklichkeit der Pyritbrenner-Arbeiter unabhängig, welche erst durch jahrelange Uebung erworben werden kann.

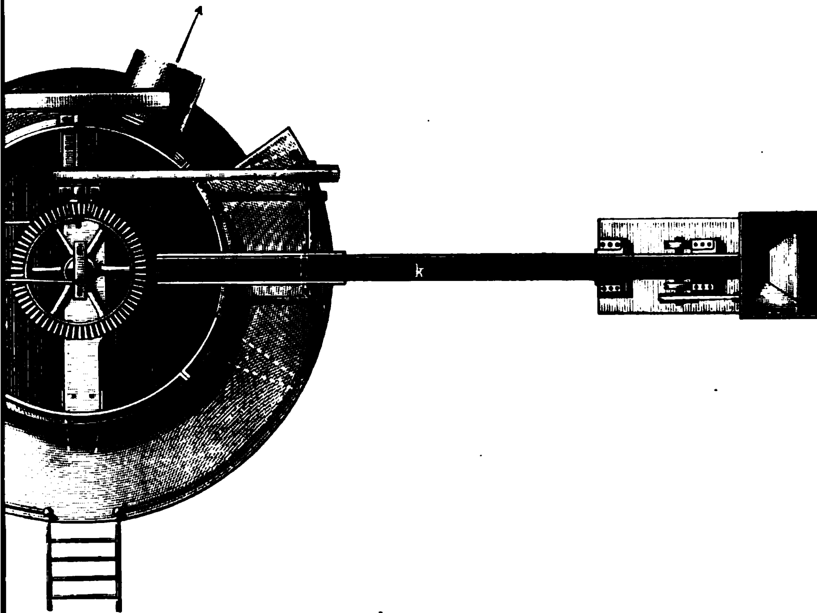
Zum ersten Ingangsetzen wird die Maschinerie angelassen und der Ofen allmälig gefüllt, wobei man, wie auch später, die Dicke der Schichten den Böden ganz genau in der Hand hat. Wenn das Erz unten angekom ist, stellt man die Maschine still und läßt die Flamme eines temporär an unterste Mannloch angebauten Kohlenherdes in den Cylinder treten, bis das auf dem Boden und dem Gewölbe b_2 entzündet ist. Dann setzt man die Ma in Gang, nimmt den Feuerherd weg, schließt das Mannloch und hat weiter

Fig. 8



Zu Seite 239.

Fig. 80.



mehr zu thun, als zu sehen, daß das Erz richtig abgeröstet unten ankommt. Sollte dies nicht der Fall sein, so ändert man den Gang des Speisekolbens *A*, der Luftpumpe oder der Rührwelle, bis alles in Ordnung ist. Man kann ohne Schwierigkeit bis auf 1 Proc. Schwefel in den Abbränden kommen; bei forcirter Arbeit jedoch auf 3 bis 4 Proc.

Einen Vorwurf wird man dem Macdougall'schen Ofen an erster Stelle zu machen geneigt sein, nämlich daß die Maschinerie im Innern desselben sich nach kurzer Zeit abnutzen müsse. Um diesem Vorwurfe möglichst zu begegnen, sind alle Theile der Maschinerie aus dickem Gußeisen gemacht, und wenn sich einer der Arme abnutzt, so kann man ihn durch die Mannlöcher *ss* erneuern, ohne den Ofen abkühlen zu müssen. Daß im Uebrigen dieser Apparat sehr große Vorzüge vor den anderen Verbrennungsapparaten hat, ist ganz klar. Die Umwendung der Erztheilchen ist eine ganz vollkommene, ohne daß dabei, wie in allen übrigen Fällen, durch Handarbeit bei offenen Thüren gearbeitet würde. Ja nicht einmal beim Beschicken oder Ausleeren kommt falsche Luft in den Ofen, und man kann durch die Luftpumpe in völlig regelmäßiger Weise immer genau so viel Luft einlassen, als man braucht. (In der Praxis zeigte sich dies übrigens doch ziemlich schwierig.) Man arbeitet in der That hier unter so günstigen Bedingungen, wie sie kein einziger anderer Kiesröstungsapparat, sei es für Stücke oder Schliech, darbietet, und man darf annehmen, daß der Salpeterverbrauch auf ein Minimum, die Ausbeute von Schwefelsäure auf das Maximum dabei hätte kommen müssen. Einen Uebelstand hat aber der Macdougall'sche Ofen, und einen so großen, daß er in der oben erwähnten Fabrik wieder aufgegeben worden ist. Die Menge des Flugstaubes ist nämlich bei ihm so außerordentlich groß, daß man ihn gar nicht bewältigen konnte, und die Kammerarbeit wesentlich gestört wurde; an Anwendung des Gloverthurmes konnte gar nicht gedacht werden. Nach den mir vorliegenden Notizen scheint man freilich an die Anlegung wirklich zweckmäßiger Flugstaubkammern gar nicht gegangen zu sein, weil die Erfinder sowohl als die Fabrikanten früher solche nie gebraucht hatten und wenig von ihnen wissen mochten; auch wirkte die Luftpumpe zu gewaltthätig und riß den Staub durch lange Canäle mit fort. Es ist sehr schade, daß man dieser einen Schwierigkeit nicht nachhaltiger zu begegnen versucht, und lieber den ganzen Apparat aufgegeben hat. Uebrigens hatte man doch auch mit der Maschinerie noch viel zu viel Umstände und Reparaturen, und müßte jedenfalls die technische Construction noch in manchen Einzelheiten verbessert werden.

Ein neues Patent der Gebrüder Macdougall (Engl. Pat. Nr. 3985, 1883) sollte die Uebelstände ihres geschilderten Ofens vermeiden. Zur Aufhaltung des Flugstaubes waren Staubkammern mit durchbrochenen Querwänden vorgesehen, aus denen man den sich ansammelnden Staub ohne Eintritt von Luft oder Austritt von Gas entfernen konnte. Die Rührwelle und Rührschaufeln sollten aus Gußeisen gemacht werden, aber mit Anbringung eines centralen Schmiedeisenrohres, was ein Werfen und Biegen durch die Wirkung der Hitze verhüten sollte. Um die Welle leicht herausnehmen zu können, sollten die Seitenarme daran durch gegabelte Enden und Vorstecker befestigt sein. Eine zweite Abänderung des Ofens sollte den beim Herabfallen von einer Kammer in die

andere entstehenden Staub vermeiden. Dieser Ofen besteht aus einer oblongen horizontalen Kammer, welche mit einer Reihe von senkrechten Rührwellen mit Schaufeln versehen ist, die sich in abwechselnd umgekehrter Weise herumdrehen. Die Zähne sind so gestellt, daß das Röstgut von einer Welle zur anderen, also von einem Ende des Ofens zum anderen fortbewegt wird. Wo lange andauerndes Rösten oder Brennen erforderlich ist, soll man einen ähnlichen Ofen, oder den früher beschriebenen Ofen darüber setzen und das Material zuerst durch den oberen Ofen gehen lassen.

Obwohl mechanische Röstöfen für Pyrit sich nach dem eben Gesagten noch keines durchschlagenden Erfolges zu rühmen haben, so sei doch auf eine mit vielen Abbildungen begleitete Abhandlung von Bode über mechanische Röstöfen (Dingl. polyt. Journ. **119**, 53; Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 298) hingewiesen, welche freilich dieselben im Allgemeinen, nicht vom Standpunkte des Schwefelsäurefabrikanten, bespricht. Ein specieller Ofen der Art für Pyrit ist auch von Perret construirt worden (patentirt für Frankreich am 23. Juni 1875).

Ein dem MacDougall'schen Ofen sehr ähnlicher ist von R. Mackenzie patentirt worden (Engl. Pat. Nr. 4418, 1881). Dieser ist am Boden mit einem Wasserbehälter versehen, in der Idee, die Röstung durch Wasserdampf zu befördern.

Ein nur in Einzelheiten abweichender Ofen ist von Black und Larkin patentirt worden (Engl. Pat. Nr. 4456, 1881).

Farmer und Hardwicke's mechanischer Pyritofen (1878) ist dem mechanischen Sulfatofen von Jones und Walsh ähnlich. Er wird selbstthätig beschickt und entleert, und soll in 7 bis 9 Stunden $5^1/_2$ Tons Pyrit abbrennen.

Keiner dieser Oefen scheint wirklich im Betriebe zu stehen.

Der mechanische Röstofen von P. Spence (Engl. Pat. vom 24. December 1878; Deutsch. Pat. Nr. 9267; Ver. St. Pat. Nr. 248521) ist ein Etagenofen mit mechanischer Rührvorrichtung. Da dieser Ofen nach rationellen Grundsätzen construirt ist und in Amerika, wo er vielfach angewendet wird, sich praktisch bewährt zu haben scheint, so sei hier seine ausführliche Beschreibung und Zeichnung (Fig. 81 bis 87) gegeben. Fig. 81 zeigt einen Aufriß, Fig. 82 einen Grundriß, Fig. 83 (a. S. 244) den Querschnitt einer Hälfte eines Doppelofens, dessen andere Hälfte im Aufriß gezeichnet ist; Fig. 84 (a. S. 244) den Längsschnitt der Röstsohlen, Fig. 85, 86 und 87 (a. S. 244) Einzelheiten der Rührvorrichtungen. Die Construction der Röstsohlen ist am besten aus Fig. 83 ersichtlich. Hier bedeutet 1 die Seitenwände des Ofens, in denen hervorragende Thonconsolen 2 eingesetzt sind. Auf diesen liegen Platten 3, welche von einer Seite des Ofens zur anderen reichen und zusammen eine Röstsohle (Etage) ausmachen. In Fig. 83 und 84 sind die verschiedenen Etagen bei 3, 3*a*, 3*b* und 3*c* gezeigt; abwechselnd gestellte Oeffnungen in denselben sind bei 4, 5, 6 und 7 sichtbar. Das Erzklein wird bei *H* auf die Sohle 3 geschüttet; horizontal vorgehende Krähle oder Pflüge rühren es um und stoßen einen Theil desselben durch die Oeffnung 4 auf die zweite Sohle 3*a*. Die Zähne der Krähle sind von dreieckigem Querschnitt, wie aus Fig. 87 ersichtlich, so zwar, daß die Spitze des Dreiecks, also die scharfe Kante des Werkzeugs, in der Richtung des Vor-

gehens jedes Krähls auf dem Boden der betreffenden Röstsohle liegt, während die flachen Seiten der Zähne des Krähls in der Richtung liegen, nach welcher

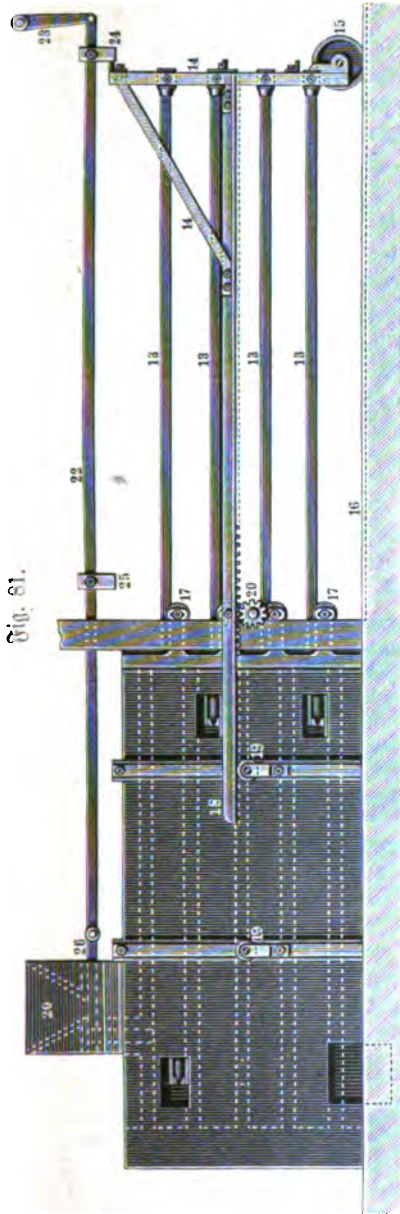


Fig. 81.

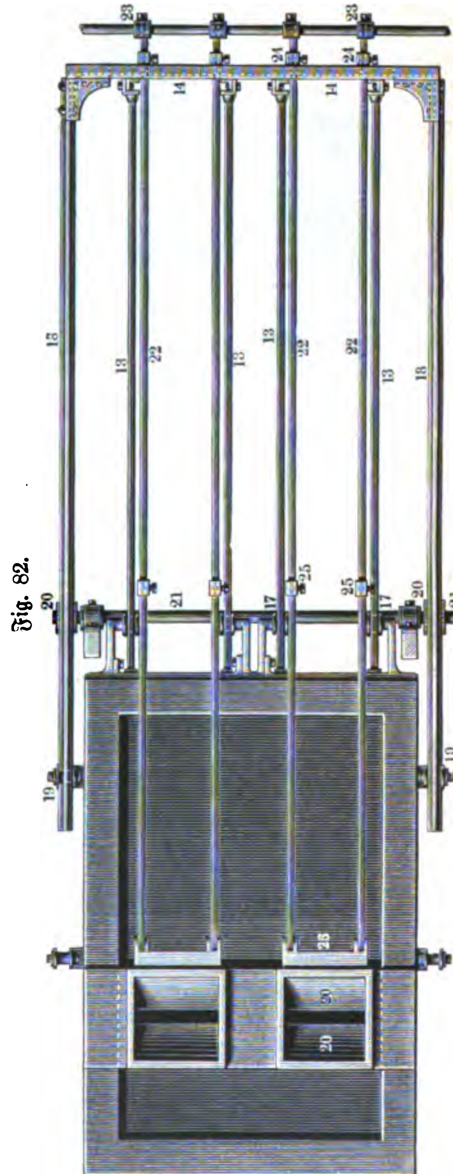


Fig. 82.

man das Erz auf der Röstsohle hin bewegen will. Wenn der Krähl sich in der Richtung der scharfen Kanten hin bewegt, so wird das Erz nur umgewendet;

bei der umgekehrten Bewegung wird ein Theil des Erzes auf der Röstsohle fortgeschoben werden. Somit wird das pulverige Erz, welches an dem Punkte *H* auf der Sohle 3 angekommen ist, umgewendet und darauf theilweise vorwärts bewegt, bis es durch die Oeffnung 4 auf die zweite Etage 3 *a* fällt, wo derselbe Vorgang stattfindet und das Erz durch die Oeffnung 5 auf die Etage 3 *b* fällt. So geht es fort, bis das Erz zuletzt durch die Oeffnung 7 in den Behälter 8 fällt. Da die Oeffnungen in den verschiedenen Etagen sich auf abwechselnd entgegengesetzten Enden des Ofens befinden, so müssen die Kanten der Rührkrähle in den auf einander folgenden Etagen umgekehrt gerichtet sein. Die Zähne der Krähle sind an Winkeleisen 11 befestigt, welche mit Rollen 11* versehen sind, die auf den Schienen 12 laufen, welche auf den Thonconsolen 2

Fig. 83.

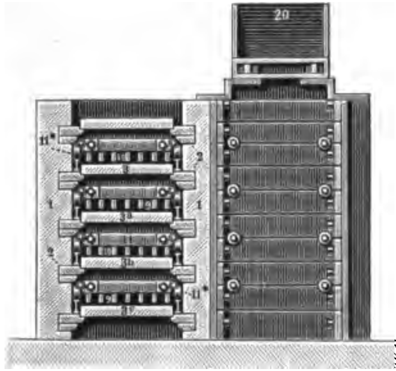
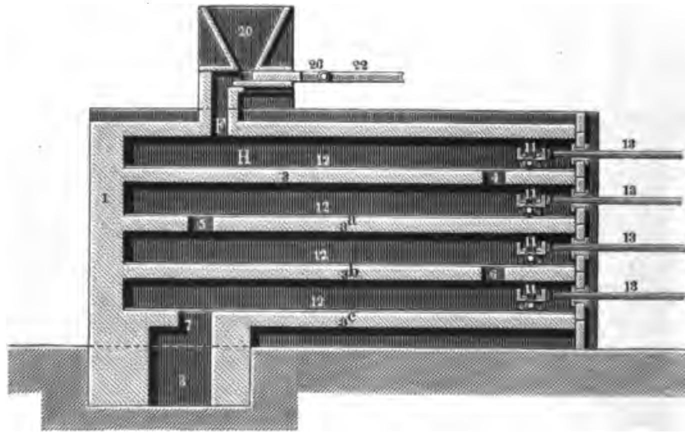


Fig. 84.



liegen. Mit jedem der Winkeleisen sind Stangen 13 verbunden, welche am anderen Ende an einem Rahmen oder Wagen 14 befestigt sind, welcher mittelst der Räder 15 auf den Schienen 16 läuft wobei die Stangen durch mit Nuthen

Fig. 85.

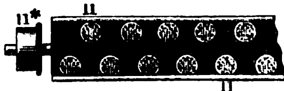
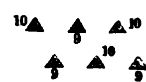


Fig. 86.



Fig. 87.



versehene Rollen 17 unterstützt und geführt werden. Auf dem Wagen 14 sind Zahnstangen 18 befestigt, welche sich außerhalb des Ofens befinden und an ihren äußeren Enden durch Rollen 19 unterstützt werden. In diese Zahnstangen

greifen Getriebe 20 auf einer von einer Dampfmaschine umgedrehten Welle 21 ein. Die Bewegung der Welle 21 theilt sich durch die Triebe 20 den Zahnstangen 18 mit, und bewirkt so, daß der Rahmen 14 auf den Schienen 16 vorangeht und damit auch die Stangen 13 auf den verschiedenen Etagen des Ofens hin- und hergehen. Bei der in den Zeichnungen versinnlichten Stellung ist der Rahmen 14 beinahe ganz nach rechts gerückt, und die flachen Seiten der Rührkrücken werden eine gewisse Menge Erz durch die Oeffnung 4 nach der Sohle 3*a* und durch 6 nach 3*c* hin befördert haben. Wenn der Wagen jetzt nach links geht, so werden die scharfen Kanten der Pflüge das Erz auf 3 und 3*b* nur umrühren, während die flachen Seiten derselben eine gewisse Menge desselben durch 5 nach 3*b* befördern; zugleich wird aus 3*c* eine gewisse Menge vollständig abgerösteten Erzes in den Behälter 8 fallen, aus dem es von Zeit zu Zeit entfernt wird. Die Speisung des Ofens geschieht wie folgt. Bei *F* ist ein zu der Ofendecke führender Canal und über diesem ein Fülltrichter 20, welcher von Zeit zu Zeit mit Erzklein versehen wird. Im Boden des Trichters ist ein Schieber 26, welcher an seinem einen Ende einen Vorsprung hat, wie aus Fig. 84 ersichtlich. Dieser Schieber ist verbunden mit Stangen 22, die am Arme 23 drehbar sind und zwei Ansätze 24, 25 besitzen. In der gezeichneten Stellung ruht das Erzklein auf dem Schieber 26; dieser wird mittelst seines Vorsprungs beim Hereinfahren des Wagens, wenn die Ansätze 24 ergriffen werden, fortgeschoben, so daß eine gewisse Menge Erz durch *F* hinabfällt. Bei der Rückkehr des Wagens schieben die Ansätze 25 den Schieber 26 zurück, und so fort. Statt des Schiebers 26 kann man den Boden des Fülltrichters auch mit einer Drosselklappe schließen. — Ein solcher Ofen kann einfach oder doppelt sein; letzterer, was in der Zeichnung dargestellt ist, ist besser.

Die Welle 21 ist der Art mit einer Dampfmaschine verbunden, daß sie erst in einer und dann in der anderen Richtung umgedreht wird, wodurch die Rührkrücken abwechselnd von einem Ende des Ofens zum anderen geschoben werden. Diese Bewegung kann unaufhörlich geschehen; es ist jedoch besser, wenn die Krücken eine Zeit lang in der in den Zeichnungen gezeigten Stellung stehen bleiben, da sie sich dann außerhalb des Erzes und der directen Wirkung der Hitze befinden und weniger stark leiden.

Eine Anzahl solcher Oefen stehen bei der Sulphur Mines Company of Virginia zu Baltimore in Arbeit. Nach einer gütigen Mittheilung des Präsidenten, Herrn Crenshaw, vom Mai 1888, stehen drei Doppelöfen in Verbindung mit einem Kammersystem von 180000 Cubikfuß, mit Glover- und Gay-Lussac-Thürmen, zwei andere Oefen mit einem System von 126000 Cubikfuß. Diese fünf Oefen bewältigen 14 Tons 47- bis 48procentigen Kies in 24 Stunden und lassen weniger als 2 Proc. Schwefel in den Abbränden.

Man muß zugeben, daß Spence's Ofen den Eindruck größerer Dauerhaftigkeit als die sinnreichen, früher beschriebenen mechanischen Oefen macht. Der Ofen selbst ist ebenso leicht wie ein gewöhnlicher Plattenofen zu bauen, und die beweglichen Theile sind der Wirkung des Feuers und der sauren Gase lange nicht so sehr wie bei Macdougall's Ofen ausgesetzt. Vermuthlich wird auch weniger Flugstaub gemacht. Der Vortheil gegenüber einem gewöhnlichen Plattenofen

liegt theils in der Ersparniß von Arbeit, theils im Fortfallen des oftmaligen Oeffnens der Arbeitsthüren. Dieser Ofen scheint mithin nach richtigen Principien construirt; aber erst längere praktische Erfahrung kann endgiltige Entscheidung über eine praktische Brauchbarkeit geben. Nach den neuesten Berichten hätte er doch die auf ihn gesetzten großen Erwartungen keineswegs ganz erfüllt.

Als Nachtheil hatte sich bei den Spence-Oefen herausgestellt, daß am hinteren Ende das Erzklein sich anhäuft und die Krähle nicht mehr ordentlich arbeiten. Zur Vermeidung davon bringt Bartsch in Bridgeport (Fischer's Jahresber. 1886, S. 256) an den Schmalseiten des Ofens eine Reihe von breiten Platten an, welche durch einen zweiten mechanischen Rahmen in der Art bewegt werden, daß der Staub selbstthätig jedesmal ausgeräumt wird, wenn der erste, hauptsächliche Rahmen seine Arbeit thut.

Hering (D. Pat. Nr. 9634) verbindet den gewöhnlichen Plattenofen mit einer mechanischen Vorrichtung, welche die oberste Platte fortwährend mittelst einer Schraube speist, während eine andere Schraube die Abbrände unten wegnimmt.

J. Mason (Engl. Pat. Nr. 3196, 1880) construirt einen Ofen mit etwas abwärts geneigter Sohle, auf welcher zwanzig geriffelte Walzen aus Gußeisen oder Steinzeug liegen, die durch Zahnräder außerhalb des Ofens in Bewegung gesetzt werden. Das Erzklein wird mechanisch in einen Fülltrichter am oberen Ende des Ofens eingeführt und durch die geriffelten Walzen allmälig dem unteren Ende zugeführt, wo die Abbrände ausgeworfen werden. Bei armen Erzen wird durch Feuerung von unten die Hitze verstärkt. (Es ist nicht wahrscheinlich, daß eine solche Einrichtung die unvermeidliche Abnutzung lange aushalten würde.) Abänderungen dieses Ofens sind in den Patenten Nr. 1788 von 1881 und Nr. 2831 von 1882 beschrieben.

Walker und Carter (Deutsch. Pat. Nr. 28308) verwenden zum Rösten von Pyrit eine Batterie von acht horizontalen cylindrischen Retorten in vier Reihen von je zwei Stück, von außen durch ein Kohlenfeuer geheizt und durch Oeffnungen in den abwechselnden Enden mit einander verbunden. Hohle Rührwellen gehen durch jede Retorte, und Kühlwasser läuft durch alle hindurch, um ein Werfen zu verhüten. Besondere Einrichtungen verhindern die Rührarme daran, im Falle ungleichmäßiger Erhitzung die Retortenwände zu berühren. Das gebrochene Erz wird in die obersten Retorten eingebracht und findet seinen Weg allmälig in die unteren Reihen; ein Luftstrom geht in umgekehrter Richtung. Dieser Apparat soll sich nach dem Engineering and Mining Journal (37, 294) zur Abröstung von 42,2 procentigem Pyrit gut bewährt haben; aber er sieht nicht danach aus, als ob er ohne große Abnutzung längere Zeit gehen könnte, und die Nothwendigkeit äußerer Erhitzung spricht ebenfalls gegen ihn. In der That ist der von W. Martyn darüber gemachte Bericht (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 26) nicht günstig.

Brückner (Fischer's Jahresber. 1884, S. 221) röstet Pyritklein in einem horizontalen drehbaren Cylinder. Da derselbe von innen gefeuert und alle SO_2 mit den Rauchgasen gemischt wird, so ist er kaum für die Schwefelsäurefabrikation bestimmt und jedenfalls nicht dazu geeignet. Dagegen ist dies der Zweck des

Apparates von Orland (Engl. Pat. Nr. 7285, 1885), wo der Pyrit in einem 9 m langen drehbaren Cylinder mit Außenfeuerung geröstet, die SO_2 also von den Rauchgasen getrennt gehalten wird. Am unteren Ende des sich drehenden Rohres befindet sich eine gußeiserne, von außen durch eine Feuerung erhitzte Verlängerung. Der Luftzutritt wird durch eine Verrichtung am Ende dieser Verlängerung geregelt, wo sich auch eine Thür zum Herausschaffen der Abbrände befindet. — Dieser Apparat scheint speciell zum Rösten von arsenhaltigen Kiesen unter Verdichtung der arsenigen Säure bestimmt zu sein.

R. Walter (jetzt in Mailand) hat einen besonderen Ofen für Abröstung von „Graupen" construirt, d. h. Stücken zwischen der Größe einer Haselnuß und dem durch ein Sieb mit 3 mm Maschenöffnung durchfallenden Staube. Dieser Ofen ist in der 1. Aufl. d. W. S. 202 bis 205 abgebildet und beschrieben. Er hat Roststäbe, welche quer über dem Ofen liegen, mit angegossenen Fortsätzen, durch welche eine Stange hindurchgeht. Auf diesem Wege kann man alle Stäbe zugleich und in genau gleicher Weise drehen. Man kann daher die Rostspalten sehr schmal halten, so daß die „Graupen" nur bei Bewegung der Roste durchfallen, und da sie nur 15 cm tief liegen, kann die Luft bei gewöhnlichen Zugverhältnissen noch hindurchstreichen. Jede Abtheilung mit 3 qm Rostfläche setzt täglich 700 bis 1000 kg Graupen durch. Diese Oefen erfordern ziemlich starken Zug und können nicht gut mit demselben Kammersystem wie andere Oefen in Verbindung gebracht werden; bei unzureichendem Zuge bilden sich sofort massenhaft Sauen. Bei richtiger Behandlung gehen die Oefen recht gut, sind aber nicht sehr verbreitet, da sie eben nur für eine bestimmte Korngröße passen.

Die Verbindung von Stückkies- und Staubkiesöfen in einer einzigen Batterie bietet gewisse Schwierigkeiten, weil die letzteren bedeutend mehr Zug als die ersten beanspruchen. Die Sache läßt sich jedoch durch entsprechende Regulirung der Füchse in dem Hauptcanal machen. Die gründlichste Lösung der Schwierigkeit scheint mir die von Dr. Bernhardi in Staßfurt angewendete zu sein. Er hat die Etagenöfen so niedrig gestellt, daß die oberste Platte auf einer Horizontale mit der Oberfläche des Kieses in den Stückkiesöfen liegt. Daher ist in den Staubkiesöfen immer mehr Auftrieb nach dem gemeinschaftlichen Gascanal, und sie blasen auch beim Oeffnen der Thüren nie aus.

4. Oefen zum Rösten von Blende.

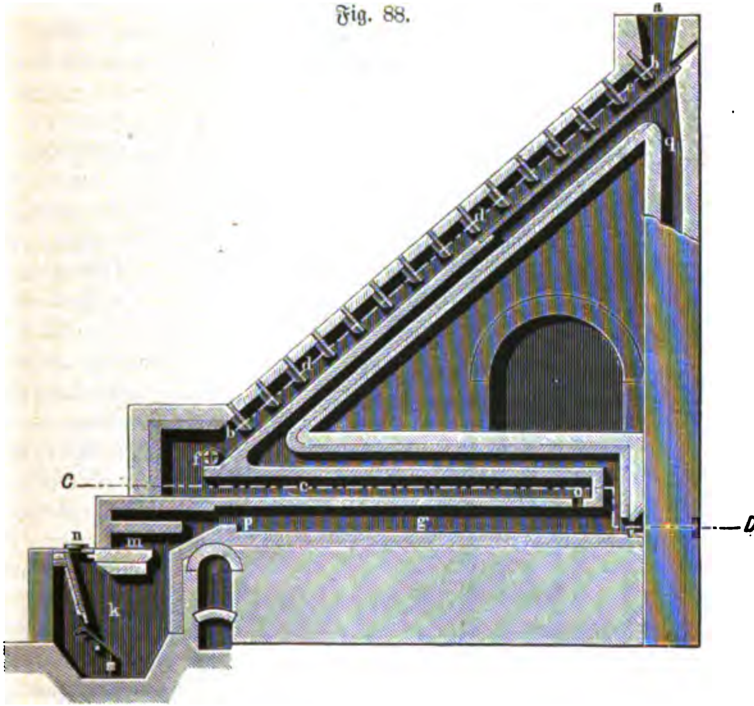
Blende ist jetzt das wichtigste aller Zinkerze, und sie muß stets durch gründliche Röstung in Zinkoxyd umgewandelt werden. Dies ist viel schwieriger als das Rösten von Pyrit, da einerseits die Blende höchstens 35 Proc., oft aber nur 20 Proc. Schwefel enthält, und andererseits man sie viel schwieriger als Eisen- oder Kupferkies entschwefeln kann, weil sich das schwer zersetzbare Zinksulfat bildet. Da nun für die Darstellung von Zink der Schwefel vollständig abgeröstet werden muß, und da die für Pyrit construirten Brenner für Blende nicht verwendet werden können, so wurde diese früher in Flammöfen geröstet, wobei alle Schwefligsäure mit den Feuergasen entwich. Dies würde vermuthlich

auch jetzt noch geschehen, wenn nicht der durch den sauren Hüttenrauch angerichtete Schaden die Gesundheitsbehörden zunächst in England, dann auch auf dem Continent dazu gedrängt hätte, den Fabrikanten die Verpflichtung aufzuerlegen, ihr Möglichstes zur Verdichtung der im Rauche enthaltenen Säuren zu thun. Ueber den durch diese angerichteten Schaden vergleiche man oben S. 91 ff.

Die Entwickelung der verschiedenen Verfahren zur Unschädlichmachung des Hüttenrauches und Verwerthung der bei der Blenderöstung entweichenden Schwefligsäure in einem der großen Industriecentren Deutschlands ist in einer Abhandlung von Hasenclever beschrieben worden (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1886, S. 83; Fischer's Jahresber. 1886, S. 257), woraus hier ein kurzer Auszug gegeben werden soll. Vor 1855 wurde sämmtliche in den großen Stolberger Zinkhütten verwendete Blende in gewöhnlichen Flammöfen durch directe Kohlenfeuerung abgeröstet, wobei die Gase etwa 0,75 Vol.-Proc. Schwefelsäure enthielten und einfach in die äußere Luft entwichen. 1855 baute die Chemische Fabrik Rhenania in Stolberg einen Ofen, der einen großen Theil der SO_2 zu Nutze machen sollte. Er bestand aus einem langen Muffelofen, in dem das Erz durch Handarbeit von einem Ende zum anderen fortgeschaufelt wurde, und der augenscheinlich im Princip mit dem Ofen für Pyritklein (s. oben S. 225) vollkommen übereinstimmte. Auf diesem Wege konnte etwa die Hälfte des Schwefels in Schwefelsäure umgewandelt werden, aber mit großem Verlust an Salpeter. Godin verbesserte diesen Ofen, indem er auf ihn eine Reihe von Muffeln setzte, durch die das Erz nach und nach hindurchgehen mußte; aber sein Ofen wurde zu Gunsten des Gerstenhöfer-Ofens (S. 227 ff.) aufgegeben. Mit letzterem erhielt man verhältnißmäßig reiche Gase; aber die ungeheure Menge des Flugstaubes war lästig, und es war auch zu schwierig, diesen Ofen mit einem anderen, in dem die Röstung bis zu Ende durchgeführt werden sollte, zu verbinden. Hierauf wurden verschiedene Constructionen von Hasenclever und Helbig versucht, aber alle diese zeigten gewisse Nachtheile, und dies führte 1874 zur Construction eines neuen Ofens, welcher eine Reihe von Jahren nicht nur in Stolberg, sondern auch in vielen anderen deutschen Werken im Betriebe war. Dieser neue Ofen von Hasenclever und Helbig ist in der 1. Aufl. d. W. S. 178 bis 180 genauer beschrieben und abgebildet; hier sei nur ein Durchschnitt, Fig. 88, und eine ganz kurze Beschreibung gegeben. Er bestand aus einem Flammofen *g*, auf welchem seiner Länge nach eine Muffel *c* angebracht war. Der Boden dieser Muffel bildete zugleich die Decke des Flammofens und wurde auf diesem Wege geheizt; die Flamme des Ofens strich dann über die Decke der Muffel, erhitzte diese ebenfalls und ging dann weiter unter eine im Winkel von 43° geneigte schiefe Ebene, an deren Spitze bei *a* frische Blende im pulverigen Zustande eingefüllt wurde. Das Erz glitt auf der schiefen Ebene allmälig abwärts, wobei die Scheidewände *dd* ein zu schnelles Rutschen hinderten, und wurde auf diesem Wege durch die darunter wegstreichenden Rauchgase vorgewärmt; die Erhitzung setzte sich in der Muffel *cc* fort, wo Luft zugelassen und so viel Schwefel als möglich ausgetrieben wurde. Zuletzt wurde das halbgeröstete Erz in den Flammofen *g* hinuntergestoßen, wo seine Röstung durch das im Gasgenerator *k* erzeugte Feuer beendigt wurde. Das hier erzeugte Schwefel-

dioxyd mußte freilich verloren gehen, und bildete einen erheblichen Theil, meist über ein Drittel des Ganzen; dagegen war das in der Muffel und auf der schiefen Ebene erzeugte Gas stark genug, um in Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet zu werden, wenn auch vermuthlich mit sehr unsicherem ökonomischen Erfolge. Am Rhein und in Schlesien wurden viele solcher Oefen errichtet; im Durchschnitt setzten sie 60 Proc. des Schwefels in Schwefelsäure um, während 40 Proc. als SO_2 mit den Rauchgasen in die äußere Luft entwichen. Dieser saure Hüttenrauch wurde jedenfalls mit weit mehr Tadel belegt, als er wirklich verdiente, indem man ihm alle Beschädigung der Pflanzenwelt in der Nachbar-

Fig. 88.



schaft zur Last legte, und den Antheil der zahlreichen Zinkhütten, Glashütten u. s. w. daran meist übersah (S. 94).

Um nun auch die in den Rauchgasen enthaltene Schwefelsäure aufzufangen, wurden in Stolberg verschiedene Verfahren im großen Maßstabe durchgeführt (ausführlich beschrieben von Hasenclever in Fischer's Jahresber. 1881, S. 173). Die Absorption der Schwefligsäure durch Kalkmilch eignet sich nur für kleineren Betrieb; in Stolberg, wo die verschiedenen Werke täglich über 80 Tons SO_2 in die Luft schicken, wäre dieses Auskunftsmittel zu kostspielig. Absorption der SO_2 durch Wasser in einem großen Koksthurm ist durchaus nicht genügend wirksam (vergl. unten das Verfahren von Hänisch und Schröder). Ein gründlicher Versuch wurde mit dem Vorschlage von Freytag gemacht (Deutsch. Pat. Nr. 14928

und 15547), die Gase durch Schwefelsäure von 50° B. absorbiren zu lassen, welche SO_2 und SO_3 zurückhält und unten mit einer Stärke von 56 bis 58° B. ankommt. Aber dieses Verfahren läßt keinen Nutzen; in den Austrittsgasen bleibt auch noch viel SO_2 zurück, welche durch Kalkmilch absorbirt werden muß u. s. w. Versuche, auf diesem Wege doppeltschwefligsauren Kalk zum Verkauf zu machen, hatten keinen Erfolg. Es wurde auch ein Verfahren von Cl. Winkler (Deutsch. P. Nr. 14425) probirt, welches in der Absorption von SO_2 durch feucht gehaltenes Brucheisen besteht; aber auch dies kam zu theuer. Selbst die Verwendung von Kalkstein oder Dolomit kommt in Folge der vielen Arbeit theuer; und alle erwähnten oder anderweitigen Absorptionsverfahren erfordern sehr lästige Vorbereitungsoperationen, wie die Hervorbringung von starkem Zuge, Beseitigung des Flugstaubes, Abkühlung der Gase &c.

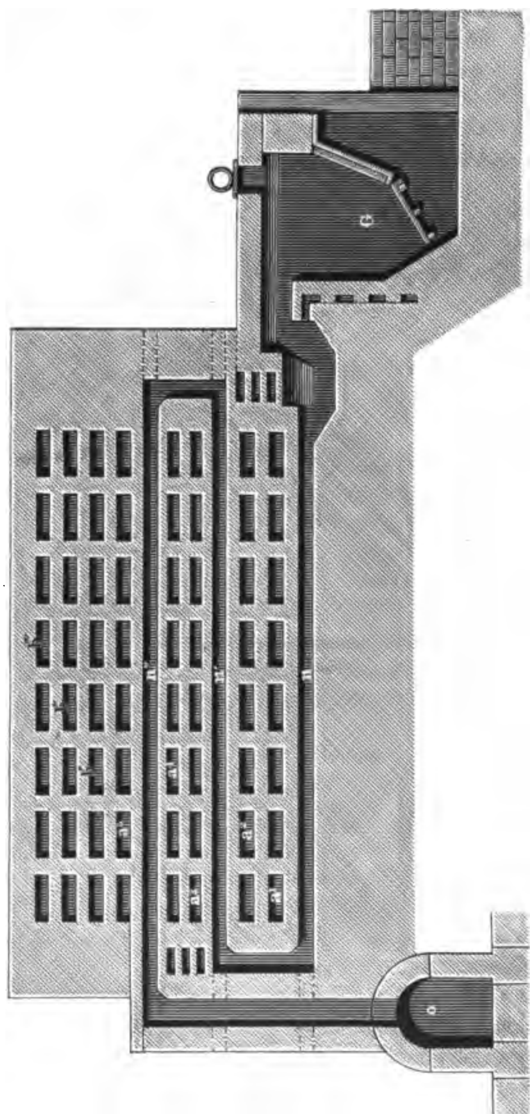


Fig. 89.

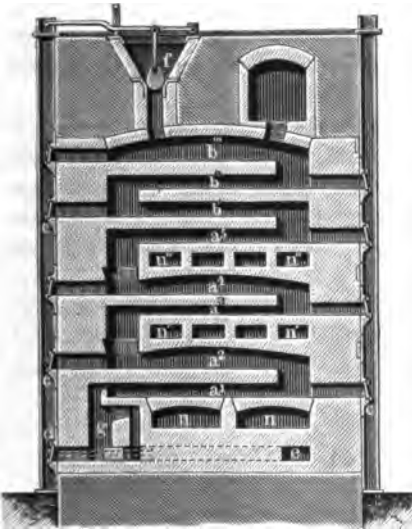
Neuerdings sind nun verschiedene Oefen construirt worden, welche die Verwerthung des sämmtlichen Schwefels der Blende in Bleikammern gestatten, und daher die äußerst lästigen Verfahren zur Absorption der SO_2 aus Rauchgasen unnöthig machen. Alle diese neueren Oefen haben einen gemeinsamen Zug; sie combiniren die durch die Verbrennung des Blendeschwefels entstehende Hitze mit äußerlich angewendeter Erhitzung, in der Art, daß die Feuergase sich mit den Röstgasen nicht mischen können. Es hat sich heraus-

gestellt, daß richtig angewendete indirecte Erhitzung zur vollständigen Abröstung der Blende genügt.

Das Princip, welches die Verwerthung des gesammten Blendeschwefels zur Schwefelsäurefabrikation verwirklichte, ist eine Erfindung von M. Liebig, welcher die Idee hatte, eine Art Etagenofen zu construiren, dessen Etagen zum Theil hohl sind und durch ein besonderes Feuer erhitzt werden.

Diese Oefen (patent. von Eichhorn und Liebig, Deutsch. Pat. Nr. 21032) sind in Fig. 89 u. 90 gezeigt Sie bestehen aus einer Anzahl, etwa 7, getrennter Oefen, von denen jeder 5 geheizte, hohle Etagen a^1, a^2, a^3, a^4, a^5, und 3 einfache Platten b', b'', b''' besitzt, welche sämmtlich von einer oder der anderen Seite des Ofens durch die Arbeitsthüren *c c* zugänglich sind. Die Erhitzung geschieht durch die von dem Generator *G* erzeugte Flamme, welche in den Zügen *n n* der ganzen Ofenbatterie entlang zieht, in den höheren Zügen *n'n'* nach vorn zurückkehrt, durch die Züge *n''n''* wieder umkehrt und schließlich in den Canal *o* abzieht. Die zum Rösten der Blende erforderliche Luft tritt durch die Arbeitsthür *d* ein; sie wird durch die von oben von dem Canal *n* ausgestrahlte Hitze vorgewärmt, indem sie durch den Canal *e* streichen muß, ehe sie auf die unterste Etage *a'* gelangt. Die oben auf dem Ofen vorgewärmte Blende wird durch den Trichter *f* auf die oberste Platte b''' gestürzt, entzündet sich dort und wird nach 6 bis 8 Stunden allmälig über b'' und b' nach a^5 weiter befördert. Hier, wo ihre eigene Verbrennungswärme schon gering ist, erhält sie die Hitze des obersten Feuercanals und bei ihrem allmäligen Herabsteigen bis nach *a'* begegnet sie immer heißeren Etagen, so daß bei *a'* ihre Röstung beendigt wird, namentlich mit Hülfe der Vorwärmung der Luft im Canal *e*. Die Abbrände werden in den Keller *g* zum Ausräumen gestürzt. Im Ganzen bleibt das Erz 48 Stunden in dem Ofen. Bei einem besonders verfolgten Versuch enthielt das frische Erz 27,8 Proc. Schwefel; nach sechsstündigem Verweilen auf der obersten Platte 24,9 Proc., auf den vier folgenden Platten 17,3, 13,2, 2,3 und 0,2, unten nur noch 0,1 Proc. Schwefel. Die Röstgase entwichen mit 5 bis 6 Proc. Schwefel.

Fig. 90.



Eichhorn giebt an (Fischer's Jahresber. 1889, S. 322), daß ein Ofen der eben beschriebenen Art in 24 Stunden 4,2 bis 4,5 Tons abgeröstetes Erz liefert, wozu vier Mann (in zwei Schichten zu je zwei Mann) und 0,8 Tons Kohlen verbraucht werden. Von dem Schwefel der Blende selbst bleibt nur 0,1 Proc. in dem Röstproduct; aber bei Gegenwart von Calciumcarbonat wird

natürlich eine entsprechende Menge Calciumsulfat gebildet. Die Gase enthalten 6 bis 8 Vol.-Proc. SO_2 gegenüber 2 Proc. bei den Freiberger Oefen.

Michel Perret (Deutsch. Pat. Nr. 37842) hat seinen wohl bekannten Ofen zur Verbrennung von staubförmigem Brennmaterial für die Abröstung von Blende ohne Vermischung der Röstgase mit den Feuergasen abgeändert. Das dabei angewendete Princip ist demjenigen von Eichhorn und Liebig sehr ähnlich; ebenso wie das eines von Hasenclever beschriebenen Ofens der „Rhenania" (Fischer's Jahresber. 1886, S. 260) und das des Ofens von Grillo (Deutsch. Pat. Nr. 28458).

Durch die Güte des Herrn Generaldirectors Hasenclever bin ich in Stand gesetzt, in Fig. 91 bis 94 eine vollständige Constructionszeichnung des „Rhenania"-Blenderöstofens zu geben, welche sich von der ursprünglichen schematischen (seither natürlich auch von den Erfindern selbst verbesserten) Zeichnung des Liebig-Eichhorn'schen Ofens durch praktische Durchbildung der Construction unterscheidet. Es sind schon an ziemlich vielen Orten Oefen dieses Typus im Betriebe und wurden mir dieselben von unabhängiger Quelle als sehr gut bezeichnet. Die Zeichnungen sind ohne weitere Beschreibung verständlich.

Ein solcher Ofen erfordert zwei Mann pro Schicht und entschwefelt in 24 Stunden etwa 4000 kg Blende bei etwa 800 kg Kohlenverbrauch. Bei schwefelreichen Erzen baut man, nach brieflicher Auskunft von Herrn Hasenclever, auch Oefen ohne zwischenliegende Feuerzüge; die Muffeln liegen dann direct über einander und geht der Feuerzug direct unter die erste Muffel und dann über die dritte weg.

Ueber diesen Ofen finden sich in Fischer's Jahresber. 1890, S. 444 folgende Angaben. Die Temperatur der obersten Muffel sollte 580 bis 690°, diejenige der folgenden 750 bis 900° betragen. Der Fortschritt der Röstung zeigt sich aus den folgenden Schwefelprocenten:

Im frischen Erz	19,2	26,8	26,5
Am Ende der 1. Muffel .	17,6	19,1 bis 21,9	15,9 bis 21,4
„ „ „ 2. „ .	12,0	11,2 „ 14,3	9,9 „ 12,4
„ „ „ 3. „ .	3,4	1,02 „ 1,48	0,75 „ 1,06
„ „ „ Röstung .	0,6	0,35 „ 1,02	—

Auch mechanische Blenderöstöfen sind mehrfach construirt worden. Der von Haas patentirte Ofen (Deutsch. Pat. Nr. 23080) ist demjenigen von Macdougall sehr ähnlich, nur sind die einzelnen Kammern nicht durch einfache Ziegelgewölbe, sondern mittelst eines Kohlenfeuers geheizte Hohlcanäle getrennt. Mechanische Rührer befördern das Erz von der obersten Etage auf drei tiefere, und schließlich auf die Sohle eines Flammofens, wo die letzte Abröstung stattfindet.

Ein mechanischer Ofen von Hegeler (in erfolgreicher Arbeit von mir selbst in der Fabrik des Erfinders zu La Salle in Illinois beobachtet) combinirt den Eichhorn-Liebig-Ofen mit ähnlichen Rührvorrichtungen, wie sie der Spence-Ofen für gewöhnlichen Pyrit zeigt (S. 242). Derselben Klasse, aber mit größeren Abweichungen, gehört ein Muffelofen mit mechanischem Rührwerk der Chemischen Fabrik Rhenania (Deutsch. Pat. Nr. 61043) an.

Die von der Société Vieille Montagne patentirten Oefen (Deutsch.

Figuren 91 bis 94 zu S. 252.

ofen der



Pat. Nr. 24155 und 36609) sind mechanische Oefen, in denen die Feuergase von den Röstgasen nicht getrennt sind.

Man sollte meinen, daß die Nachtheile, welche zur Aufgabe der Macdougall'schen Oefen für gewöhnlichen Schwefelkies geführt haben, in ganz ähnlicher Weise auch bei den eben erwähnten Anpassungen dieser Oefen zur Röstung von Blende vorhanden sein werden, in erster Linie die schnelle Abnutzung der arbeitenden Theile. Es scheint aber, daß z. B. die Oefen der Vieille Montagne doch regelmäßig functioniren; eine Besichtigung derselben oder nähere Angaben darüber konnte ich nicht erreichen.

Oefen für Abröstung von Gasreinigungsmasse.

Man laugt heutzutage die gebrauchte Gasreinigungsmasse aus, um die Ammoniaksalze zu gewinnen, und unterwirft sie häufig auch noch einer Behandlung zur Gewinnung von Ferrocyan- und Rhodansalzen. Jedenfalls aber wird der darin im freien Zustande enthaltene Schwefel, der zuweilen 50 Proc. der Masse ausmacht, schließlich verbrannt und in Schwefelsäure umgewandelt. Zuweilen geschieht dies in gewöhnlichen Schwefelbrennern (S. 174 ff.), aber in solchen kann man den Gasschwefel kaum vollständig ausbrennen, und verliert viel davon in den Rückständen. Gewöhnlich verbrennt man ihn in Oefen, welche dem Malétra'schen Plattenofen ganz ähnlich sehen, wie sie in Fig. 95 gezeigt sind (Hill's Ofen). Hier ist jede Kammer etwa 3 m lang, 0,5 m breit und 0,225 m tief. Auch Macdougall's mechanischer Ofen (Fig. 78 bis 80) ist für diesen Zweck verwendet worden. Cowen's Ofen (Fig. 96 und 97) besteht aus einer Reihe von thönernen Gasretorten und ist ohne weitere Erklärung verständlich. Es sollen andere Fabriken den Gasschwefel in Oefen mit sehr engen Roststäben verbrennen, was aber nicht so vortheilhaft scheint.

Fig. 95.

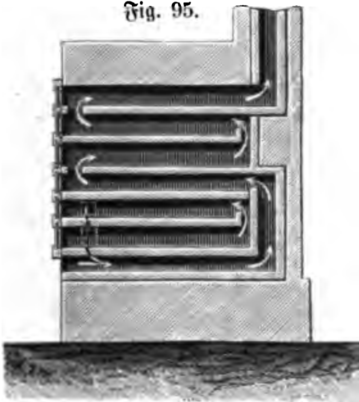


Fig. 96.

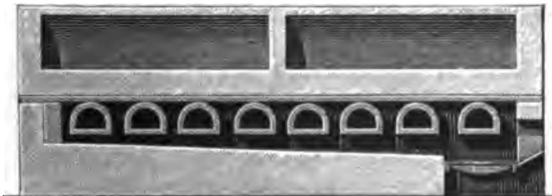
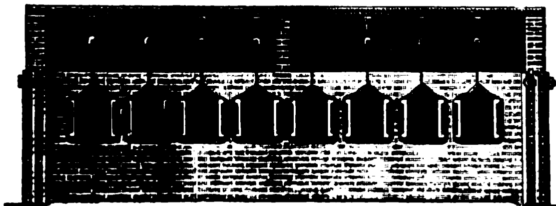


Fig. 97.

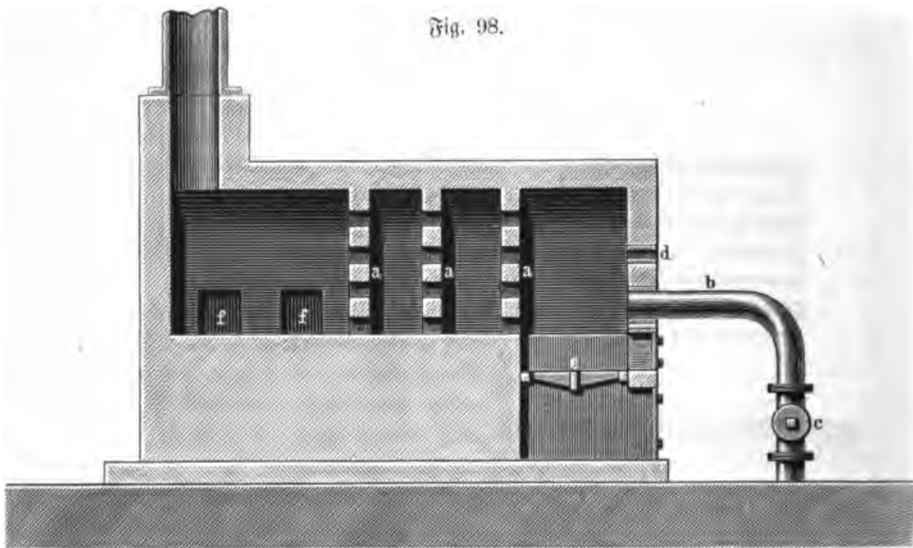


Zuweilen wird die Masse in Ziegelform gebracht und in Stückkiesöfen gebrannt; sie brennt dann gut aus und die Asche fällt ohne Weiteres durch die Roste hindurch, die man dabei möglichst wenig schütteln muß. Doch ist dieses Verfahren nicht so gut, wie die Verbrennung in Plattenöfen.

Oefen für Verbrennung von Schwefelwasserstoff.

Meist sind diese von sehr einfacher Art. Wie man aus Fig. 98 ersieht, bestehen sie aus einer mit mehreren Anprallwänden *a a* versehenen gemauerten Kammer. Das (fast immer mit einer großen Menge von indifferentem Gase, hauptsächlich Stickstoff, gemengte) Schwefelwasserstoffgas tritt durch ein Guß-

Fig. 98.



eisenrohr *b*, mit Regulirungsventil *c*, ein. Die Luft strömt zum Theil rings um *b*, zum Theil durch eine besondere, mit Regulirungsschieber u. dergl. versehene Oeffnung *d* ein. Die durch die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs erzeugte Hitze ist vollkommen ausreichend, um die Temperatur der Kammer auf Rothgluth zu erhalten, so daß das Gas sich immer wieder von Neuem entzündet, wenn die Flamme durch einen Zufall ausgegangen ist. Dies wird durch die Anprallwände *a*, *a* befördert, welche sowohl zur Aufspeicherung von Hitze für den eben erwähnten Zweck; als auch zur besseren Mischung und Verbrennung der Gase dienen. Der (mit glühendem Koks bedeckte) Rost *e* wird nur bei Gasen von sehr unregelmäßiger Zusammensetzung gebraucht, wie sie z. B. bei der Sättigung der Gase aus Ammoniakblasen durch Schwefelsäure entstehen; besonders zum Wiederanzünden des Gases nach Stillständen. Bei regelmäßig zusammengesetzten und verhältnißmäßig reichen Gasen, wie bei denen von Chance's Schwefelregene-

ration, ist der Rost *e* ganz überflüssig, da sich diese Gase wie Leuchtgas entzünden lassen und fortbrennen. Die Thüren *ff* dienen zum Einführen von Salpetertöpfen, wo man es nicht vorzieht, dafür eine rationellere Einrichtung anzuwenden (Cap. 6). Als Dimensionen der Kammer kann man 3 bis 4 m Länge, 1,2 bis 1,5 m Breite und 0,9 m Höhe annehmen. Man kann auch Schwefelsäureconcentrationspfannen darauf setzen, und wird selbst dann noch genug Hitze in den Gasen zum Betriebe eines Gloverthurmes übrig haben. Bei einigermaßen sorgfältiger Regulirung des Luftzutritts tritt nie eine Sublimation von Schwefel ein. Ein besonderer Vortheil der Verbrennung von Schwefelwasserstoff ist der, daß dies ein vollkommen continuirlicher Vorgang ist, ein Gegensatz zu den nie fehlenden Schwankungen bei der Verbrennung von Rohschwefel oder Pyrit, selbst bei regelmäßiger Abwechselung in der Beschickung der Oefen. Der Luftzutritt braucht daher nur ein- für allemal regulirt zu werden, die Procentigkeit der SO_2 im Röstgase ist immer dieselbe, der Kammerproceß ist viel regelmäßiger als mit Rohschwefel oder Pyrit, und der Salpeterverbrauch ist daher kleiner. Alles dies kann freilich nur bei Gasen von constanter Zusammensetzung eintreten, wie sie das Chance-Verfahren liefert, während bei Gasen von sehr wechselnder Zusammensetzung, wie es die der Ammoniakfabriken sind, das Gegentheil von alledem eintritt.

Man hat in einigen der den Schwefelwasserstoff aus dem Chance'schen Verfahren verbrennenden Fabriken gefunden, daß man mehr Salpeter als beim Brennen von Pyrit brauchte, während in anderen eine Ersparniß bemerkt wurde. Augenscheinlich war im ersten Falle der Schwefelwasserstoff nicht von genügend guter Beschaffenheit, jedenfalls ungleich im Procentgehalt und vielleicht sogar kohlensäurehaltig, so daß der Kammerproceß gestört wurde. Zuweilen hat man unvollständige Verbrennung beobachtet, wobei sich Schwefel im Gloverthurm oder gar in den Kammern ablagerte; aber dies kommt augenscheinlich nur bei nachlässiger Arbeit vor, und tritt bei gehöriger Sorgfalt nie auf.

Lombard beschrieb 1886 (Monit. Scient. 1889, p. 1231) einen Plattenofen für Schwefelwasserstoff, bestehend aus zwei getrennten Abtheilungen, 2,3 m tief im Lichten. Es sind vier Etagen von 2 m Länge und 0,4 m Breite vorhanden, jede aus vier Thonplatten bestehend. Die oberste Platte ist mit vielen Löchern versehen und nimmt die ganze Länge und Breite des Ofens ein; die anderen Platten sind nicht gelocht und lassen an abwechselnden Seiten Oeffnungen von 0,3 × 0,4 m für die Gase. Jeder Ofen hat unten vier Brenner für H_2S und zwei Luftröhren, zusammen drei Reihen bildend, von denen die Luftröhren die mittlere einnehmen. Die Brenner bestehen aus Thonröhren von 2 m Länge, 4 cm lichter Weite und 10 mm Wandstärke, welche auf $^2/_3$ ihrer Länge in den Ofen hineinragen und oben mit Löchern oder Schlitzen zur Vertheilung des Gases versehen sind. Vorn sind sie durch ein gußeisernes Rohr mit Regulirungshahn verbunden. Das Luftrohr ist 6 cm weit und mit einem eisernen Drehringe zur Regulirung des Zutritts versehen. Die Röstgase treten in einen 45 × 60 cm weiten Zug auf der Decke des Ofens, dann in eine kleine Staubkammer und dann in einen Gloverthurm. Gesammthöhe 1,77 m. Der Druck des Gases ist = 4 cm Wasser. Der Ofen soll sehr gut arbeiten.

Simpson und Parnell (Engl. Pat. Nr. 14711, 1886) reguliren den Luft- und Gaszutritt in bestimmten Verhältnissen, um entweder freien Schwefel oder SO_2 zu erhalten, indem sie zwei Gefäße, jedes mit Ein- und Auslaßventil versehen, anwenden. Beide Gefäße werden gleichzeitig durch eine selbstthätige Vorrichtung gefüllt und entleert, wobei die beiden Gefäße so mit einander arbeiten, daß das in das eine ein- und daraus austretende Gas in bestimmtem Verhältnisse zu der in das andere eintretenden und daraus entweichenden Luft steht. (Eine solche Vorrichtung kann für die Production von freiem Schwefel aus H_2S sehr günstig sein, ist aber wohl unnöthig complicirt, wenn das H_2S nur zur Schwefelsäurefabrikation dienen soll, wobei ja ein Luftüberschuß nothwendig ist.)

Verfahren zur Absorption von schwefliger Säure aus Hüttenrauch, Feuergasen u. s. f.

Die Unschädlichmachung des sauren Hüttenrauches von metallurgischen und anderen Operationen bietet besondere Schwierigkeiten dar, wenn der Gehalt der Gase an Säure so gering ist, daß ihre Verwerthung durch Condensation oder durch Umwandlung in Schwefelsäure nicht mehr thunlich erscheint, d. h. wenn ihr Gehalt unter 4 Vol.-Proc. SO_2 sinkt. Wir haben schon bei Betrachtung der Röstung von Blende (S. 248 ff.) mehrere der zur Beseitigung der SO_2 und anderer Säuren aus Rauchgasen angewendeten Verfahren besprochen; sie haben alle das gemeinsam, daß sie sehr viel kosten und selten ihren Zweck vollständig erreichen. Die Aufgabe, die ungeheure Menge der in gewöhnlichen Feuerungsgasen enthaltenen Schwefligsäure zu bewältigen, ist kaum je ernstlich an die Hand genommen worden, da die Kosten und die Unbequemlichkeiten jedes für diesen Zweck denkbaren Verfahrens bisher ganz unerträglich erschienen sind; auch wird dies wohl in absehbarer Zukunft nicht anders sein. Das einzige praktisch brauchbare Mittel in diesem Falle, wie auch in vielen Fällen bei Hüttenrauch, ist die Verdünnung der Gase mit großen Luftmengen, indem man hohe Kamine errichtet und die Gase hoch über der Erdoberfläche in die Luft ausströmen läßt. Man hat solche Schornsteine bis zu 130 m Höhe gebaut. Im Falle der Salzsäure haben sie ihren Zweck durchaus verfehlt, wie wir bei Betrachtung der Condensation dieses Gases bei der Sulfatfabrikation sehen werden; bei schwefliger Säure ist die Verdünnung mit Luft wirksamer. Freytag nimmt an (allerdings einigermaßen willkürlicherweise), daß Rauch nur dann unschädlich ist, wenn er nicht über 0,003 Vol.-Proc. SO_2 enthält; da aber z. B. in Bleihütten der Gehalt an SO_2 im Hauptcanal, wo sich alle Feuer- und Rauchgase mischen, selten über 0,1 Proc. steigt, so wird, wenn diese Gase erst in einer Höhe von 60 m oder darüber oberhalb des Pflanzenwuchses in die äußere Luft entweichen können, wohl meist eine solche Verdünnung derselben eintreten, daß sie keinen Schaden mehr anrichten. Dies kommt daher, daß sich Schwefeldioxyd ziemlich gleichmäßig in der Luft vertheilt, während Salzsäure, Schwefelsäure und Salze, welche sichtbare Nebel bilden, gewöhnlich den Boden in wenig zerstreutem Strome erreichen und daher selbst durch sehr hohe Kamine nicht unschädlich gemacht werden können. In der That ist dies die einzige Erklärung dafür, daß die enormen Mengen

von schwefliger Säure, die an manchen Orten von Bleihütten, Zinkhütten, Glashütten u. s. w. in die Luft geschickt werden, nicht schon längst alles Pflanzenleben ringsherum zerstört haben, was doch notorisch nur in vereinzelten Fällen eingetreten ist. Aber da solche Fälle eben doch vorkommen und die Anforderungen der Gesundheitsbehörden immer strenger werden, so kann man die Abführung des Hüttenrauches durch hohe Kamine nicht als eine endgiltige Lösung der Schwierigkeit ansehen, selbst da, wo es sich nur um Schwefligsäure handelt, um so weniger als bei Regenwetter die aus den höchsten Kaminen entweichenden Säuren in ziemlich concentrirtem Zustande auf den Boden gelangen können.

Die Verwerthung der bei der Glasfabrikation mit Glaubersalz abfallenden schwefligen Säure in der Schwefelsäurefabrikation ist von O. Schott vorgeschlagen worden (Dingl. polyt. Journ. 221, 142). Der Schwefelgehalt der Gase soll noch dadurch vermehrt werden, daß man in dem Glassatze den Kalk nicht, wie gewöhnlich, als Calciumcarbonat, sondern als Gyps einführt, wobei auch noch der Schwefel des Gypses als schweflige Säure gewonnen würde. Man soll Glaubersalz, Gyps und Kohle mit Kieselsäure in den passenden Verhältnissen mischen und das Gemenge entweder in Muffelöfen oder vielleicht in geneigt liegenden elliptischen Thonhäfen bis zur hellen Rothgluth erhitzen, bis die schweflige Säure ausgetrieben ist. (Nach Scheurer-Kestner, Compt. rend. 1892, **114**, 296, würde bei diesem Vorgange primär freier Schwefel, und erst durch dessen Verbrennung SO_2 entstehen.) Der gesinterte Rückstand von Natrium- und Calciumsilicat solle zerkleinert und als „Rohglas“ an die Glashütten abgegeben, dagegen sollen die Gase in Bleikammern geleitet und auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Dieses Verfahren dürfte bei seiner Einführung in die Praxis sehr großen technischen Schwierigkeiten begegnen, und ist namentlich die Verwerthung von so verdünnten, mit sehr viel Kohlensäure gemischten Röstgasen factisch bis jetzt unmöglich. Es muß daher auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Thirion (Fr. Pat. 28. Febr. 1874; Fischer's Jahresber. 1875, S. 391) macht ebenfalls den Vorschlag, Glaubersalz mit Kohle und Kieselsäure zu erhitzen, wodurch ein Gemisch von Schwefeldampf, Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd entwickelt wird. Das Natriumsilicat soll durch Kohlensäure in Soda verwandelt, oder wie es ist verwendet werden. (Für Fabrikation von freiem Schwefel oder Schwefelsäure ist dieser Vorschlag augenscheinlich ganz aussichtslos.)

Wir geben nun eine Zusammenstellung der verschiedenen Verfahren zur Behandlung von Hüttenrauch mit besonderer Rücksicht auf die Entfernung von SO_2 und SO_3. Für Einzelheiten müssen wir auf die im Text angeführten Quellen und auf eine Monographie von C. A. Hering: „Die Verdichtung des Hüttenrauches“ (Stuttgart 1888) verweisen.

Condensation durch Wasser scheint das einfachste und nächstliegende Verfahren zu sein, wenn man an die große Löslichkeit der Schwefligsäure und Schwefelsäure in Wasser denkt. Aber dieses Verfahren ist in Wirklichkeit nur dann durchführbar, wenn die Menge der Säure nicht allzu gering ist; verdünnter Hüttenrauch läßt sich nur mit Anwendung von verhältnißmäßig ungeheuren

Wassermengen auswaschen, und merkwürdiger Weise ist die Condensation von SO_3 auf diesem Wege noch schwieriger als diejenige von SO_2. Ganz sicher kann man die Verdichtung durch Wasser nur dann mit ökonomischem Vortheil betreiben, wenn die Gase concentrirt genug sind, um sie in Bleikammern in Schwefelsäure umzuwandeln; es liegt daher im Interesse der Hüttenwerke, ihre Processe in solcher Art zu führen, daß die Säuren möglichst wenig mit indifferenten Gasen verdünnt werden. Wenn der Gehalt an SO_2 4 Vol.-Proc. erreicht, so kann man sie nach dem Hänisch-Schröder'schen Verfahren behandeln (s. u. S. 263 ff.), oder kann sie in Schwefelsäure umwandeln; bei diesem Gehalte wird man freilich kaum Gewinn ernten, und sich mit Unschädlichmachung der Gase begnügen müssen. Wo aber noch weniger als 4 Proc. SO_2 in den Gasen vorkommt, da wird an ihre nützliche Verwerthung kaum zu denken sein; die dünnen sauren Flüssigkeiten, die man durch Waschen des Rauches erhält, muß man fortlaufen lassen, was aber in den meisten Fällen nur einen neuen Uebelstand ergiebt und zu Conflicten mit den Behörden führt; auch kann man dann die SO_2 und SO_3 nicht vollständig aus den Gasen entfernen, und die Uebelstände werden nur vermindert, aber nicht aufgehoben.

Auf alle Fälle muß man die Berührung des Absorptionswassers mit den sauren Gasen so innig wie möglich machen. Die für Salzsäure construirten und an ihrem Orte zu beschreibenden Condensationsapparate eignen sich nur für stärkere Gase; die schwach sauren Gase, die man hier behandeln muß, verlangen besondere Mittel, wie Schaufelräder oder andere einen Schaum verursachende Apparate, welche theuer in der Anlage und Unterhaltung, und doch von unvollkommener Wirkung sind.

Statt Wasser verwenden Freytag (Deutsch. Pat. Nr. 9969, 14928, 15546) und Hasenclever (Deutsch. Pat. Nr. 17371) ziemlich concentrirte Schwefelsäure in einem gewöhnlichen großen Koksthurm. Diese hält Schwefelsäureanhydrid besser als Wasser zurück, so daß in manchen Fällen die Kosten des Verfahrens durch den Gewinn an Schwefelsäure gedeckt werden (vergl. o. S. 250). Auch SO_2 wird theilweise zurückgehalten, aber nur dann, wenn die Gase gut abgekühlt worden waren. Die Nothwendigkeit, dies auszuführen und auch den Flugstaub vorher zu beseitigen, was zuweilen nicht leicht ist, bildet einen großen Nachtheil dieses sowohl wie der meisten anderen ähnlichen Verfahren. Freytag's Verfahren, welches im besten Falle nur den kleineren Theil der schädlichen Gase des Hüttenrauches beseitigte, ist wieder eingestellt worden (Hänisch und Schröder, Chem. Ind. 1884, S. 118).

Die Absorption der Säuren durch Aetzkalk, meist in Form von Kalkmilch, ist eines der ältesten und bei richtiger Ausführung noch immer eines der besten Mittel zur Beseitigung des Hüttenrauches. Wo die Menge der Säuren nur gering und die Fabrikation sonst rentabel ist, kann dieses Verfahren noch jetzt angewendet werden, und entfernt bei richtiger Handhabung die Säuren so gut wie vollständig. Die Kalkmilch muß mit den Gasen in fein vertheiltem Zustande zusammentreffen, entweder indem man sie in passend eingerichteten Thürmen herabfließen läßt, oder indem man sie durch Schaufelräder u. dergl. in einen Schaum verwandelt (Rayner und Crookes, Engl. Pat. Nr. 2678,

1875). Daß man hierdurch selbst bei großen Mengen von SO_2, wie sie beim Rösten der Blende entweichen, zum Ziele kommt, hat sich in Oberschlesien im Großen herausgestellt (Bernoulli, Fischer's Jahresber. 1880, S. 184). Aber leider sind die Kosten dieses Verfahrens da, wo große Gasmassen zu bewältigen sind, sehr hoch, ganz besonders deshalb, weil lange nicht aller Kalk ausgenutzt werden kann, und die Versuche, dabei doppeltschwefligsauren Kalk zu machen (Hasenclever, Deutsch. Pat. Nr. 10710), sind erfolglos geblieben (vergl. Chem. Ind. 1884, S. 118).

Nach Jensch (Fischer's Jahresber. 1889, S. 321) enthält der sich in den Kalkmilchthürmen bildende Absatz so viel Kalk, daß man ihn immer wieder verwenden kann und zuletzt ein Product mit 37,7 Proc. CaO, 38,4 SO_2, 2,8 SO_3, 4,2 CO_2 rc. erhält, welches sehr gut als Zusatz zu thierischem Dünger behufs Fixirung des Ammoniaks verwendet werden kann, in welcher Beziehung er gleichwerthig mit Gyps ist.

Kalkstein ist viel billiger als Aetzkalk, und ist beinahe ebenso wirksam, wenn man ihn in richtiger Weise anwendet, d. h. die sauren Gase mit einer großen Oberfläche von Kalkstein in Berührung bringt und es verhindert, daß diese Oberfläche sich mit einer Kruste von Sulfit bedeckt, indem man sie fortwährend mit Wasser abspült. Cl. Winkler hat zu diesem Zwecke eine besondere Einrichtung construirt (Deutsch. Pat. Nr. 7174), welche in der Schneeberger Ultramarinfabrik ihren Zweck vollkommen erfüllte. Sie besteht aus drei gemauerten, mit Kalkstein gefüllten Kammern, bedeckt mit hölzernen, vielfach durchlöcherten Deckeln, durch welche fortwährend Wasser auf den Kalkstein auffließt. Die Gase werden in regelmäßiger Abwechselung durch alle drei Kammern geleitet. Die Absorption der SO_2 ist ausgezeichnet, aber da jedes Kilogramm Schwefel 3 **kg** Kalkstein erfordert und an eine Nutzbarmachung der Laugen nicht zu denken ist, so kommt auch dieses Verfahren für Hüttenzwecke meist noch zu theuer.

Precht (Deutsch. Pat. Nr. 17100) verwendet zur Absorption der SO_2 aus Gasgemischen entweder Magnesiahydrat oder Thonerdehydrat, vorzugsweise das erstere. Man breitet es entweder auf Horden aus, unter Befeuchtung mit Wasser, oder bringt es im Zustande von Milch mit den vorher auf 100° abgekühlten Gasen zusammen, entweder in einem mit mechanischem Rührwerk versehenen Apparate, oder in einem Thurme nach Art der Freiberger Thürme zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen durch Schwefelwasserstoff (s. Cap. 10). Es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von Magnesiumsulfit und eine Lösung von Magnesiumsulfat. Beim Erhitzen des Magnesiumsulfits auf 200° spaltet sich die SO_2 ab und kann als solche condensirt oder in Schwefelsäure verwandelt werden, während Magnesia, mit etwa 3 Proc. Magnesiumsulfat, zurückbleibt. Man erhitzt den Rückstand mit Kohle und verwandelt ihn dadurch ganz in MgO, während das entweichende Gemenge von SO_2 und CO_2 in Bleikammern nutzbar gemacht werden kann [?]. M. Lyte beschreibt dieses Verfahren mit Zeichnungen im Einzelnen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 165). Es soll mehrfach angewendet worden sein, ist aber augenscheinlich im Allgemeinen nicht vortheilhaft genug.

Thonerde ist in Precht's Patent eingeschlossen, ist aber nicht so wirksam wie Magnesia. Man hat zuweilen die sauren Gase durch Schichten von Thonschiefer streichen lassen, um schwefelsaure Thonerde zu bilden, aber dieses Verfahren hat augenscheinlich nur locale Anwendbarkeit.

Zinkcarbonat oder Zinkoxyd wurde von Schnabel vorgeschlagen (Techn. Jahresber. 1882, S. 266), nachdem er in der Lautenthaler Hütte viele andere Verfahren zur Behandlung des Hüttenrauches ohne genügenden Erfolg versucht hatte. Schließlich führte er ein Verfahren ein (Deutsch. Pat. Nr. 16860), bei dem die Gase über mit Wasser benetztes basisches Zinkcarbonat geleitet werden. Es bildet sich Zinksulfit, welches beim Erhitzen, am besten in Mischung mit Kohle, schweflige Säure abgiebt, die man in Bleikammern in Schwefelsäure verwandelt, während ein poröses Gemisch von Zinkoxyd mit basischem Zinksulfat im Rückstande bleibt. — Schnabel's Apparat ist ziemlich complicirt, und die Ergebnisse doch nicht genügend; das Verfahren ist sehr lästig auszuführen und kostet viel mehr, als durch die erzeugte Schwefelsäure eingebracht wird.

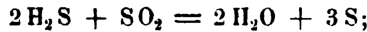
Fleitmann (Deutsch. Pat. Nr. 17397) läßt die sauren Gase, gemischt mit etwas Luft, durch einen Schachtofen streichen, in dem sich ein Gemisch von Eisenoxyd und Kohle befindet. Letztere giebt durch ihre Verbrennung die nöthige Hitze und reducirt gleichzeitig das Fe_2O_3 und SO_2, so daß sich FeS im geschmolzenen Zustande unten ansammelt. (Der Erfolg dieses Verfahrens ist höchst zweifelhaft.)

Metallisches Eisen, befeuchtet mit Wasser, wurde von Winkler angewendet (Deutsch. Pat. Nr. 14425), bewährte sich aber für verdünnte saure Gase nicht. Thorp (Engl. Pat. Nr. 8862, 1889) empfiehlt ebenfalls Thürme, gefüllt mit Bruchеisen und berieselt mit Wasser oder Eisenvitriollösung, bei 49 bis 71°.

Metallisches Kupfer oder Zink in sehr fein vertheilter Form wurde in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt angewendet, aber ohne genügenden Erfolg. Dagegen wurde in derselben Fabrik das nächste zu beschreibende Verfahren ausgearbeitet.

Rößler zeigte (Dingl. polyt. Journ. **242**, 278; Fischer's Jahresber. 1881, S. 184), daß Gasmischungen, welche neben Luft so wenig SO_2 und SO_3 enthalten, daß an ihre Verwerthung in Bleikammern oder in irgend einer anderen Weise nicht zu denken ist, sich von beiden genannten Gasen vollständig befreien lassen, wenn man sie mittelst eines Körting'schen Injectors und eines durchlöcherten Schlangenrohres in eine Wassersäule einpreßt, welche Kupfer in Suspension und ein Kupfersalz in Lösung enthält. Das Kupfersulfat wirkt als Sauerstoffüberträger von der Luft auf die SO_2, und große Mengen Schwefelsäure bilden sich auf diesem Wege, so daß man sogar an deren Fabrikation auf diese Weise denken könnte. Man verfährt jedoch in Frankfurt so, daß die Lösung immer mit genügendem Kupferpräcipitat versehen wird, aus dem man durch dieses Verfahren kostenlos Kupfervitriol erhält. Rößler hat auch (Deutsch. Pat. Nr. 22850) eine Combination von Apparaten zur Behandlung von gewöhnlichem Hüttenrauch durch dieses Verfahren ersonnen.

Eine eigene Classe von Verfahren bedient sich der Reaction zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, wobei entweder beide im Gaszustande sind, oder der letztere im nascirenden Zustande aus Sulfiden entwickelt wird. Die Reaction in ihrer einfachsten Form ist:



$$2 H_2S + SO_2 = 2 H_2O + 3 S;$$

aber ganz abgesehen davon, daß durch secundäre Reactionen Polythionsäuren gebildet werden, ist auch die Reaction bei verdünnten Gasen sehr unvollständig. Einzelheiten darüber sollen in dem von der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückstand handelnden Capitel (Bd. II) gegeben werden; hier mag es genügen, zu erwähnen, daß Landsberg (Deutsch. Pat. Nr. 6364) die obige Reaction bei der Röstung von Blende zu verwerthen gesucht hat.

Bei Anwendung von Sulfiden sind die Reactionen noch complicirter, aber die Absorption der SO_2 kann vollständiger erreicht werden. Cl. Winkler (Chem. Ind. 1880, S. 126) beschreibt ein sehr interessantes Verfahren zur Behandlung der an SO_2 reichen Gase einer Ultramarinfabrik. Sie wurden in Berührung mit einer Lösung von Schwefelnatrium gebracht, das man durch Reduction des dort abfallenden Natriumsulfats mit Kohle erhielt. Die SO_2 wird vollständig absorbirt, wobei sich Natriumthiosulfat oder, bei einer Abänderung des Verfahrens, freier Schwefel bildet; aber im Großen entstand auch Natriumtetrathionat, das man durch Erhitzen in Natriumsulfat, SO_2 und S, umsetzen mußte. Theoretisch wurde dabei nichts als Kohle verbraucht; aber augenscheinlich mußte bei den vielen Verdampfungen und Schmelzungen viel Brennmaterial verbraucht werden, und wurde zudem viel Arbeit aufgewendet, außer Verhältniß zum Werthe der erhaltenen Producte. Nachdem dieses Verfahren in den Jahren 1868 bis 1877 ausgeübt worden war, wurde es zu Gunsten des oben beschriebenen, der einfachen Absorption durch mit Wasser berieselten Kalkstein, verlassen (s. S. 259).

Uebrigens hatte Jacob schon im Jahre 1864 ein ganz ähnliches Verfahren mit Anwendung von Natrium- oder Calciumsulfid zu Münsterbusch ausgeführt (Fischer's Jahresber. 1881, S. 181).

Schwefelcalcium (das schon vor vielen Jahren von Dumas zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden war) bildet auch die absorbirende Substanz in Kosmann's Verfahren (Deutsch. Pat. Nr. 13123). Durch Reduction von Gyps mit Kohle und Auslaugen soll eine Lösung von Calciumsulfhydrat entstehen [?], welche im fein vertheilten Zustande mit den Gasen in Berührung gebracht wird, wobei Schwefel und Gyps gebildet werden:



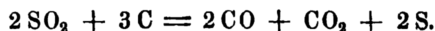
$$5 SO_2 + 2 CaH_2S_2 + 2 H_2O = 7 S + 2 CaSO_4, 4 H_2O.$$

Der Schwefel wird durch überhitzten Dampf aus der Mischung abdestillirt und der Gyps kehrt wieder in den Kreislauf der Operationen zurück (was schwerlich angehen wird). Aus weiteren Mittheilungen Kosmann's (Fischer's Jahresber. 1882, S. 270) ersieht man, daß das Absorptionsmittel später durch Kochen von Schwefel mit Kalkmilch zubereitet wurde (also „Schwefelleber!") und daß das ganze Verfahren noch im Versuchsstadium war, in dem es wohl auch geblieben ist.

Schwefelbarium, welches in Freiberg versuchsweise angewendet wurde, erwies sich als viel zu theuer.

Holzkohle wurde von Allen vorgeschlagen (Engl. Pat. Nr. 189, 1879). Er läßt die von Staub befreiten Gase durch mit Schwefelsäure berieselte Thürme und dann durch Thürme streichen, welche mit vorher in einem Strome von Stickstoff ausgeglühter Holzkohle gefüllt sind. Hier wird die SO_2 zurückgehalten, während der Stickstoff entweicht. Die SO_2 wird dann durch eine Luftpumpe, oder durch Erhitzen auf 300 bis 400°, oder durch eine Vereinigung beider Methoden wieder ausgetrieben und verwerthet. (Abgesehen von den unerschwinglichen Kosten ist dieses Verfahren unbrauchbar, weil die betreffenden Gase stets eine große Menge Sauerstoff enthalten, welche in den Poren der Holzkohle zum großen Theil in Schwefelsäure übergehen wird.)

Glühende Kohlen sind schon seit sehr langer Zeit angewendet worden, um die SO_2 aus Hüttenrauch zu freiem Schwefel zu reduciren. Dieser Vorschlag findet sich schon in einer Broschüre von Vivian aus dem Jahre 1833, und einer eben solchen von Reich, welche die im Jahre 1858 in Frankfurt gemachten Versuche beschreibt. Derselbe Vorschlag ist sehr häufig wiederholt worden, aber ohne Erfolg geblieben. Ein neuer Apparat von Hänisch und Schröder (Deutsch. Pat. Nr. 33100) soll besseren Erfolg haben und fast den ganzen Schwefel der SO_2 zu S reduciren; aber ihr Verfahren ist augenscheinlich nur für reiche Gase passend; nicht aber für die uns hier interessirenden schwach sauren Gase. Scheurer-Kestner (Compt. rend. 1892, **114**, 296) hat die Bedingungen dieser Reaction genauer untersucht; nach ihm ist die Hauptgleichung:



$$2SO_2 + 3C = 2CO + CO_2 + 2S.$$

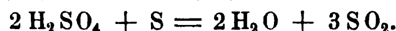
Darstellung von Schwefeldioxyd in reinem Zustande.

Früher wurde reines, von Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff freies Schwefeldioxyd nur für wenige gewerbliche Zwecke benutzt und nach verschiedenen Methoden dargestellt, am gewöhnlichsten durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer. Dies geht selbstverständlich nur dann an, wenn der entstehende Kupfervitriol verkäuflich ist, und eignet sich auch kaum für den Großbetrieb. Leichter und billiger ist das Verfahren der Erhitzung von concentrirter Schwefelsäure mit Holzkohle, wobei man ein Gemisch von SO_2 mit CO_2 (und CO) bekommt:



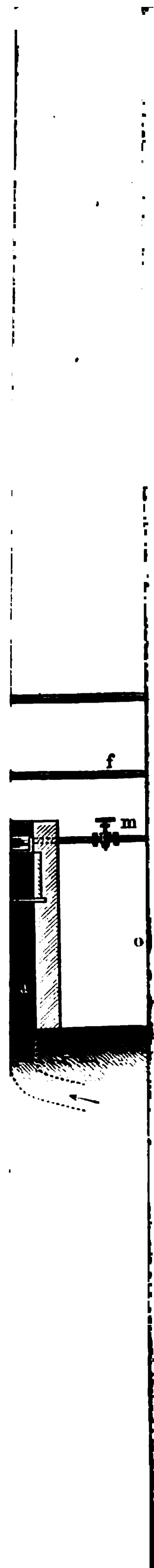
$$2H_2SO_4 + C = 2H_2O + 2SO_2 + CO_2.$$

Das CO_2 und CO sind für die meisten Verwendungen der SO_2 unschädlich. Von anderen Gasen ganz freies Schwefeldioxyd stellt man durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Schwefel dar:



$$2H_2SO_4 + S = 2H_2O + 3SO_2.$$

Dies kann man so machen, daß man einen langsamen Strom von Schwefelsäure auf Schwefel laufen läßt, der in einer eisernen Retorte auf 400° erhitzt wird. Man soll jedoch bedenken, daß Gußeisen von schmelzendem Schwefel stark angegriffen wird; daher scheint ein anderes, dem Verfasser von kundiger Seite mit-

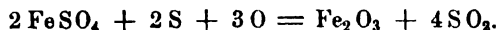

f
m
o

getheiltes Verfahren besser. Man nimmt die Operation in einem eisernen Kessel vor, welcher sich oben in der Art erweitert, daß man ein Futter von säurefesten Ziegeln einsetzen kann. Hier kocht man concentrirte Schwefelsäure mit Schwefel, der an der Oberfläche schwimmt und durch den säurefesten Ring an der Berührung mit dem Eisen gehindert wird, während der untere Theil des Kessels der vollen Wirkung des Feuers ausgesetzt ist.

Die Compagnie industrielle des procédés Raoul Pictet (Deutsch. Pat. Nr. 22365) reinigte das auf solchem Wege hergestellte Schwefeldioxyd in einem eigenen Apparate mit Zugrundelegung der Thatsache, daß die Hydrate der SO_2 alle bei — 10° krystallisiren, und gasiges SO_2 bei dieser Temperatur sein ganzes Wasser verliert. Wir beschreiben diesen ziemlich complicirten Apparat nicht, da er durch das viel einfachere Verfahren von Hänisch und Schröder zur Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd verdrängt worden ist.

P. Hart (Engl. Pat. Nr. 13950, 1885) stellt reines Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,750 auf fein gemahlenes Schwefeleisen dar. Die Materialien werden in einer gußeisernen Retorte gemischt und auf über 200° erhitzt, worauf ein regelmäßiger Strom von fast reinem SO_2 abgegeben wird.

Ein altes und wohlbekanntes Verfahren zur Darstellung von reinem SO_2 ist die Erhitzung von Ferrosulfat mit Schwefel und ein wenig Luft, nach der Reaction:



$$2\,FeSO_4 + 2\,S + 3\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2.$$

Dieses Verfahren ist als neu von Terrell patentirt worden (Engl. Pat. Nr. 5930, 1884), welcher es augenscheinlich besonders auf die Gewinnung einer guten Malerfarbe aus dem rückständigen Eisenoxyd absieht.

Ford (Amerik. Pat. Nr. 363457; Chem. Ztg. 1887, S. 721) verbrennt einfach Schwefel in vorher durch Schwefelsäure getrockneter Luft und läßt die Gase durch eine Schlange gehen, wo durch Abkühlung und Druck flüssiges Schwefeldioxyd condensirt wird. Es ist kaum einzusehen, worin die Neuheit des Verfahrens liegen soll.

Alle anderen Verfahren zur Darstellung von reinem, flüssigem Schwefeldioxyd sind durch dasjenige von Hänisch und Schröder in den Hintergrund gedrängt worden, welches die Darstellung jener Substanz auf sehr billigem Wege aus Gasen mit bis zu 4 Vol.-Proc. SO_2 herab gestattet, z. B. aus den Gasen aus den Eichhorn-Liebig-Oefen (S. 251) und in ähnlichen Fällen. Es ist kaum nöthig zu sagen, daß reichere Gase sich dafür noch besser eignen. Durch dieses Verfahren ist flüssiges Schwefeldioxyd ein billiger Handelsartikel geworden, den man in vielen Fällen im Großen anwenden kann, wo man früher nur gewöhnliches unreines Schwefligsäuregas anwenden konnte.

Das Verfahren von Hänisch und Schröder (Deutsch. Pat. Nr. 26181, 27581, 36721) beruht darauf, das SO_2 durch Wasser in einem gewöhnlichen Koksthurm zu absorbiren, und es aus der entstehenden schwachen Lösung durch Erhitzen in der Art auszutreiben, daß die latente Wärme des Wasserdampfes vollkommen ausgenutzt und eine verhältnißmäßig sehr kleine Menge Kohlen gebraucht wird. Die Erfinder geben eine Beschreibung des Verfahrens in der

Chem. Ind. 1884, S. 120, wo sie darauf aufmerksam machen, daß die Austreibung der SO_2 aus ihren Lösungen durch gleichzeitige Anwendung eines Luftstromes sehr erleichtert wird, und daß man auf diesem Wege noch weit reichere Gase als durch Verbrennung von Rohschwefel oder der besten Pyrite erhalten kann, so daß man die Bleikammern viel kleiner machen, und durch diese Ersparniß die Kosten ihres eigenen Apparates zur Absorption des SO_2 aus dünnen Gasen und Wiederaustreibung desselben mehr als decken könne. Die Hoffnungen der Erfinder auf Verwerthung ihres Verfahrens in dieser Richtung haben sich allerdings nicht erfüllt: der geringste Gehalt der Gase an SO_2, bei dem ihr Verfahren noch lohnend ist, ist 4 Proc., d. h. ein Gas, welches man auch sonst in Bleikammern ohne directen Geldverlust in Schwefelsäure umsetzen kann. Wir geben deshalb hier die genauen Beschreibungen und (ohnehin nur skizzenhaften) Zeichnungen aus den deutschen Patenten in der Chemischen Industrie nicht wieder, sondern geben aus den späteren englischen und deutschen Patenten die Beschreibung des in der Praxis zur Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd angewendeten Apparates (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 448).

Die Röstgase kommen in dem Canal *aa*, Fig. 99, an und nachdem sie einen großen Theil ihrer Hitze an die Bleipfannen *ee* abgegeben haben, gehen sie in den Koksthurm *b*, wo sie mit so viel Wasser behandelt werden, daß alle SO_2 ausgewaschen wird und nur O und N aus *c* hinausgehen. Die Lösung der schwefligen Säure läuft aus dem Rohre *d* aus und geht zunächst durch einen in Fig. 100 besonders gezeichneten Apparat, wo sie vorgewärmt wird, und dann der Reihe nach durch die bedeckten Bleipfannen *ee*, wo die Erhitzung durch die im Canal *aa* ankommenden heißen Röstgase fortgesetzt wird. Der Apparat Fig. 100 dient zur Anwärmung der kalten, sauren Lauge durch die Hitze der in einem späteren Stadium des Processes entstehenden Abfalllauge. Er ist aus einer Anzahl von über einander geschichteten Bleiplatten von 3 mm Dicke aufgebaut, welche eine große Oberfläche, entsprechend der Menge der zu behandelnden sauren Laugen, darbieten. Diese Platten sind in der Art mit einander verbunden, daß sie eine Anzahl von über einander liegenden flachen Bleikammern von etwa 4 cm Tiefe bilden, welche in folgender Art mit einander communiciren. Die saure Lauge fließt durch *d* in die unterste Kammer von links nach rechts; durch eine Seitenverbindung *d'*, welche die ganze Seitenkante der Kammer einnimmt, tritt sie in die dritte Kammer, von da durch δ'' in Kammer 5, und so weiter in Kammer 7, 9 u. s. f., worauf sie bei δ^7 herauskommt. Die Kammern 2, 4, 6, 8 u. s. f. dienen in gleicher Weise zum Abwärtslaufen der in einem späteren Stadium des Processes erhaltenen heißen Abfalllauge. Diese Lauge, welche bei *q* eintritt, fließt immer in rechtwinkliger Richtung zu der in den abwechselnden Kammern aufsteigenden sauren Lauge, so daß die Verbindungen für die Abfalllauge vorn und hinten in dem Apparate Fig. 100 angebracht sind. Um eine Durchbiegung der Bleiplatten zu verhüten, sind in jeder Kammer Bleistreifen angebracht, welche sie versteifen und welche in der Richtung des Flüssigkeitsstromes laufen. Da die dünnen Bleiplatten gute Wärmeleiter sind, so wird die in den Kammern 1, 3, 5, 7 ꝛc. aufsteigende kalte saure Lauge allmälig angewärmt, während die heiße Abfalllauge bei ihrem Herabfließen durch die

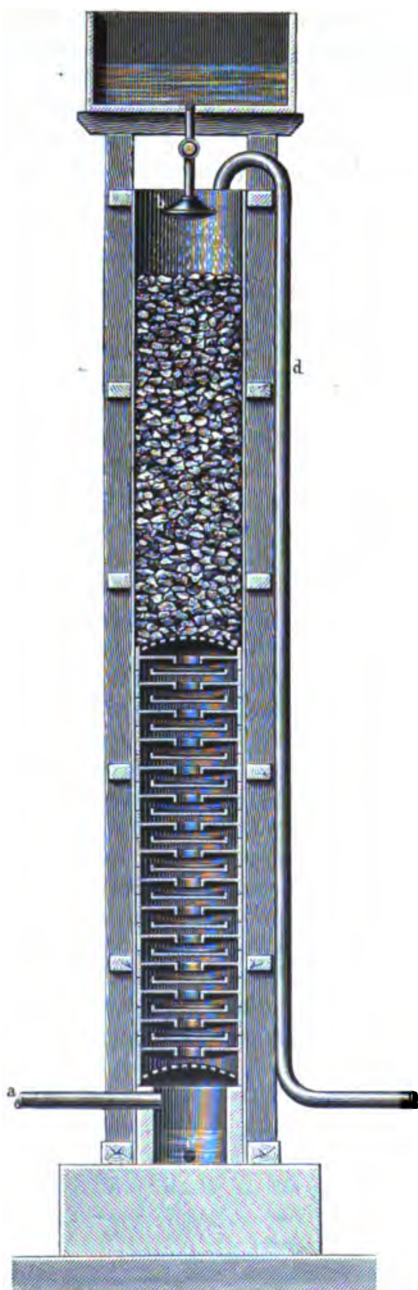
dazwischen liegenden Kammern ihre Hitze abgiebt. Natürlich muß immer ein gewisser Temperaturunterschied zwischen den beiden Laugen und daher ein Wärmeverlust bestehen, der von der Dauer der Berührung, der Tiefe der Flüssigkeitsschicht und der Schnelligkeit des Stromes abhängig ist. Bei Kammern von 4 bis 5 cm Tiefe, einem 10 bis 12 Minuten dauernden Gegenstrom und genügend großen Oberflächen wird der Temperaturunterschied etwa 10° sein, d. h. die kalte saure Flüssigkeit wird von 15° auf 85° angewärmt werden, während die heiße Abfalllauge von 95 bis 25° abgekühlt wird. Die kalte Abfalllauge läuft durch *x* ab.

Die vorgewärmte saure Lauge strömt nun der Reihe nach durch die bedeckten Bleipfannen *ee*, wo die Erhitzung in früher erwähnter Weise fortgesetzt wird, so daß der Siedepunkt erreicht wird. Die hier abgegebenen Gase und Dämpfe werden durch das Rohr *f* in die mit Wasser gekühlte Schlange *g*, und von hier durch das Rohr *h* in den Thurm *i* geführt, wo die letzte noch übrigbleibende Flüssigkeit durch trockenes Chlorcalcium oder besser durch mit Schwefelsäure befeuchteten Koks herausgenommen wird. Von hier geht das trockene SO_2 durch das Rohr *k* in die Pumpe *l*. — Die in den Pfannen *ee* zum Sieden erhitzte Lauge, welche noch immer etwas SO_2 enthält, strömt durch das Rohr *m* in die Colonne *n*, wo der Wasserdampf durch Einspritzung von kaltem Wasser großentheils verdichtet wird, während fast trockenes SO_2 in *p* aufsteigt und so ebenfalls in die Schlange *g* und darauf zu der Pumpe *l* gelangt. Die Colonne *n* soll hier mit größeren Einzelheiten gezeigt werden, wie sie in einem späteren Patent (Nr. 36721) beschrieben ist, und da diese Trennung einer Mischung von Wasserdampf und SO_2 von größerem Interesse ist, so sei das Verfahren ausführlicher erläutert. Es ist nicht leicht, große Mengen Wasserdampf von beigemengter SO_2 zu trennen. Indirecte Abkühlung durch äußere Anwendung von kaltem Wasser bedingt sehr große Bleiapparate und wirkt doch nur unvollkommen, da die Dämpfe ungehindert durch die mittleren Theile der Kühlschlangen oder anderweitig angewendeten Apparate streichen. Auch führt das verdichtete Wasser sehr viel SO_2 mit sich weg, wenn man nicht die Temperatur des Kühlapparates beinahe auf Siedhitze hält. Das neue Verfahren bewirkt die Abscheidung des Dampfes aus solchen Mischungen durch directe Einspritzung von kaltem Wasser, welche allerdings zunächst viel SO_2 condensirt. Wenn man aber die so gebildete saure Lösung der heißen Mischung von Wasserdampf und SO_2 im Gegenstrome begegnen läßt, so erhöht sich ihre Temperatur nach und nach und erreicht schließlich Siedhitze, und in gleichem Maße nimmt ihr Gehalt an SO_2 ab, so daß dieser bei 100° fast gleich Null ist. Folgende Tabelle zeigt die Verminderung des Gehaltes an SO_2 bei steigender Temperatur.

Gehalt der gesättigten Lösung an SO_2:

bei	20° . . .	8,6	Proc.	SO_2	bei	70° . . .	2,6	Proc.	SO_2
„	30° . . .	7,4	„	„	„	80° . . .	1,7	„	„
„	40° . . .	6,1	„	„	„	90° . . .	0,9	„	„
„	50° . . .	4,9	„	„	„	100° . . .	0,1	„	„
„	60° . . .	3,7	„	„					

Fig. 101.



Wenn man die Einspritzung des Wassers so einrichtet, daß die abfließende Lauge 95° oder 100° warm ist, so kann letztere, wie die Tabelle zeigt, keine erhebliche Menge SO_2 wegführen. Wenn andererseits der Weg lang genug ist, so muß der Wasserdampf durch das eingespritzte kalte Wasser vollständig verdichtet werden.

Dieses Verfahren wird in dem in Fig. 101 gezeigten Apparate ausgeführt, bestehend aus einer Bleicolonne, deren unterer Theil mit Steinzeugtellern, der obere Theil mit Koks ausgesetzt ist. Das Gemisch von Wasserdampf und SO_2 tritt durch das Rohr *a* ein und steigt in dem Thurme auf. Kaltes Wasser wird durch die Brause *b* eingespritzt, es condensirt sowohl Wasser als SO_2 und fließt als wässerige Lösung von Schwefligsäure herab. Sowie diese in den unteren Theil gelangt, trifft sie immer neue Mengen von heißen Gasen und Dämpfen und kommt am Boden 100° warm an. Hierbei giebt sie die weiter oben absorbirte SO_2 wieder ab und unten führt das Rohr *c* sowohl das eingespritzte als das aus dem Dampf condensirte Wasser ab. Nach einiger Zeit des Betriebes und bei richtig geregelter Speisung steigt die Temperatur des Wassers von oben nach unten ganz regelmäßig bis zum Siedepunkt und vermindert sich sein Gehalt an SO_2 in demselben Verhältniß; aber die Menge der SO_2 in dem oberen Theile ist so bedeutend, daß das eingespritzte Wasser sie nicht vollständig aufnehmen kann und somit das Rohr *d* einen continuirlichen Strom von gasförmigem, von Wasserdampf befreitem SO_2 abführt. Die Tellerform der Thontheile in der unteren Hälfte des Thurmes hat

den Vortheil, die herabfließende Lauge etwas aufzuhalten und sie dabei der Hitze des aufsteigenden Dampfes auszusetzen; aber statt dessen kann man auch durchweg Koks anwenden, wenn man den Thurm hoch genug macht. Ein verbesserter Thurm zum Kochen von Schwefligsäurelösungen ist von Hänisch patentirt worden (Deutsch. Pat. Nr. 52 025).

Wenn wir zu Fig. 99 zurückkehren, so sehen wir, daß das in der Schlange *g* condensirte Wasser ebenfalls nach dem Thurm *n* kommt und dort sein SO_2 abgiebt. Die heiße erschöpfte Lauge läuft unten durch *q* ab und wird, wie oben erwähnt, zur Vorwärmung der kalten sauren Lauge im Apparate Fig. 100 verwendet, wo der Eintritt des Rohres *q* sichtbar ist. Um die Compression des gasförmigen SO_2 zu einer Flüssigkeit zu reguliren, ist der Taffetsack *r* in die Röhre *k* eingeschaltet, und wird die Bewegung der Pumpe *l* nach der Größe dieses Sackes regulirt. Das comprimirte Gas tritt durch *s* in die Schlange *t* ein und wird dort verflüssigt; aus *t* läuft die Flüssigkeit in den schmiedeeisernen

Fig. 102.

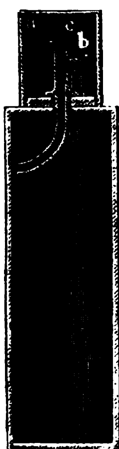
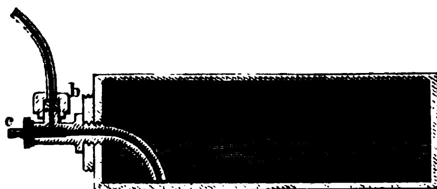


Fig. 103.



Kessel *u*, aus dem sie in die eisernen Flaschen *v* oder in Kesselwagen abgelassen wird. Um sich der stets mitgerissenen Mengen von Sauerstoff und Stickstoff zu entledigen, ist der Kessel *u* mit einem Abzugsrohr *w* versehen, das mit *u* durch ein Ventil verbunden ist; die Gase werden von hier in den Absorptionsthurm *b* zurückgeführt.

Das flüssige Schwefeldioxyd wird in eisernen cylindrischen Flaschen von 50 oder 100 kg Inhalt, oder in Kesselwagen von 10 Tons Inhalt versendet. Die ersteren sind in Fig. 102 und 103 gezeigt. Bei der Versendung ist das Auslaßventil durch eine Kappe *a* geschützt. Vor dem Gebrauche wird diese entfernt, ebenso auch die kleine Kappe auf dem Stutzen *b*. Wenn man nun die Spindel des Schraubenventils *c* mittelst eines Schlüssels dreht, so entweicht das SO_2 in Gasform durch die Oeffnung *b*. Die Stopfbüchse oder das ganze Ventil dürfen nicht abgenommen werden. Nach einiger Zeit sinkt durch die Verdunstung von SO_2 die Temperatur auf -10^{0}, so daß kein Gas mehr entweicht, bis der Apparat wieder Wärme von außen aufgenommen hat.

Wenn man das Schwefeldioxyd in flüssiger Form abziehen will, so legt man die Flasche auf die Seite (Fig. 103) in solcher Stellung, daß der Stutzen *b* nach oben kommt. Der Dampfdruck preßt dann das SO_2 aus *b* heraus, und die gebogene Röhre im Inneren der Flasche gestattet, ihren ganzen Inhalt an flüssigem SO_2 abzugeben. Man kann diese Substanz durch ein an *b* angeschraubtes Bleirohr oder selbst durch einen Kautschukschlauch fortleiten. Die Flaschen werden auf 50 Atmosphären Druck geprüft, so daß ihre Versendung ohne irgend welche Gefahr geschehen kann, da die Dampfspannung der SO_2 beträgt:

0	Atmosphären Ueberdruck bei	— 10°
0,53	" " "	0°
1,26	" " "	+ 10°
2,24	" " "	+ 20°
3,51	" " "	+ 30°
5,15	" " "	+ 40°

Immerhin ist es räthlich, die Flüssigkeit an einem Orte aufzubewahren, wo ihre Temperatur nicht über 40° steigen kann.

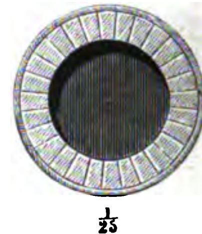
Die Leitungscanäle von den Kiesbrennern nach dem Gloverthurm

oder den Kammern selbst können nur so weit aus Mauerwerk errichtet werden, als die Gase heiß genug sind, um eine Condensation von Säure nicht befürchten zu müssen. In den Gascanälen über den Brennern, den aufrechten Schächten, den Flugstaubkammern, wird dies noch nicht der Fall sein. Weiterhin aber müssen die Leitungen aus Gußeisen und noch weiter aus Blei gemacht werden. Die Ableitung der Gase geschieht gewöhnlich in großen gußeisernen Röhren, welchen man zweckmäßig folgende Form giebt, wie sie Fig. 104 zeigt, um die obere Hälfte

Fig. 104.



Fig. 105.



unabhängig von der unteren auswechseln oder auch nur zum Reinigen ausheben zu können; zu dem letzteren Zweck sind übrigens auch hier und da Mannlöcher angebracht.

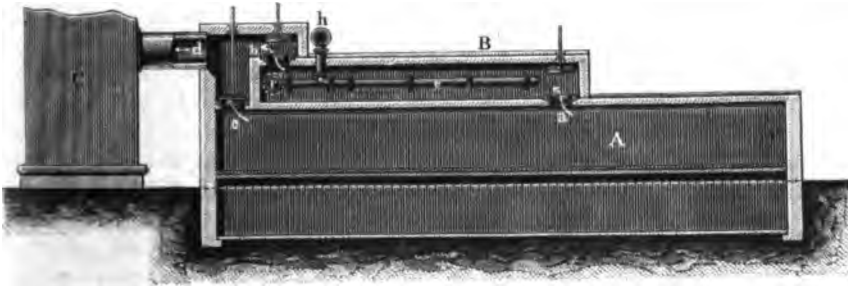
Für eine Batterie von 12 bis 18 Oefen genügt ein Rohr von 60 cm lichtem Durchmesser; bei größeren Entfernungen oder für mehr Oefen muß man es weiter nehmen, und man findet sie 90 cm und darüber weit. Nur selten findet man die Röhren so viel weiter gegossen, daß man sie inwendig mit feuerfesten Ziegeln aussetzen kann, wie es Fig. 105 zeigt; die Abkühlung ist dann sehr schlecht und die Anlage ist viel theurer. Zuweilen, namentlich bei ganz großen und weiten Leitungen, findet man auch Canäle von quadratischem oder oblongem Querschnitt, sei es von Schmiedeeisen oder Gußeisen, immer aber von Eisen, da gemauerte Canäle gar zu schlecht halten. Nur für senkrechte Leitungen und für Flugstaubkammern wird Mauerwerk angewendet, und zwar aus mit Theer getränkten und mit Theer und Sand vermörtelten Ziegeln.

Thonröhren kann man auch nur weiterhin anwenden (meist nur zur directen Einführung in den Gloverthurm).

Senkrechte Röhren oder Schächte wirken als Kamine; wo also kein Gloverthurm vorhanden ist, führt man solche Schächte bis an die Decke der ersten Kammer.

Das aus den Kiesöfen (oder auch den Schwefelbrennern) fortgehende Gas ist viel zu heiß, um direct in die Kammern eingeführt zu werden; es sollte nicht über 60 bis 80° heiß sein, und muß also abgekühlt werden. In manchen Fabriken wurde früher die nöthige Abkühlung der Gase dadurch hervorgebracht, daß man den Canal von den Oefen nach den Kammern sehr lang machte, bis auf 100 m; dies ist aber theuer und unbequem in der Anlage. In anderen Fällen bewirkte man Abkühlung durch Anbringung von Wasserbehältern auf den Röhren (welche dann besser eckigen Querschnitt haben), in anderen Bleicylinder mit eisernem Mantel und Wasserkühlung in dem ringförmigen Raume dazwischen. Auch noch complicirtere Kühlvorrichtungen sind angewendet worden, aber es soll auf ihre Beschreibung hier nicht weiter eingegangen werden, weil es auf ihre specielle Construction wenig ankommt, und weil sie bei Anwendung eines Gloverthurmes doch fortfallen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Gase

Fig. 106.



namentlich der Kiesöfen durch ihren Gehalt an SO_3 und SO_4H_2, respective von Stickstoffsäuren, sehr corrosiv wirken, was aber nur bei ihrer Abkühlung hervortritt; gerade, wenn die Abkühlung recht gut ist, wird Metall und Mauerwerk am allermeisten angegriffen. Dieser Uebelstand wird durch Anwendung des Gloverthurms völlig vermieden, während er bei der Abkühlung durch Säuredampfpfannen noch existirt, da das Mauerwerk der Züge dann speciell von säurefestem Material sein muß, um nicht sehr schnell zerfressen zu werden.

Die einzig rationelle Art der Gaskühlung ist jedenfalls die, daß man die Wärme der Gase nützlich verwendet, und zwar ist die am nächsten liegende und in allen besseren Fabriken durchgängig angewendete Verwendung die zur Concentration der Kammersäure. Das kann durch verschiedene Mittel geschehen; theils durch auf die Kiesöfen und Gascanäle gesetzte Bleipfannen, theils im Gloverthurm. Das Nähere darüber gehört aber erst in folgende Capitel.

Zuweilen wird aber noch eine anderweitige Verwerthung der Wärme erreicht, wie z. B. in der Düngerfabrik von H. und E. Albert zu Biebrich a. Rh. (Engl. Pat. von Albert, Fellner und Ziegler, Nr. 15980; Zeitschr. f.

angew. Chem. 1889, S. 287). Auf jedem Kiesbrenner *A* (Fig. 106, a. v. S.) ist eine Gaskammer *B*; die Röstgase treten durch mit Absperrventilen versehene Oeffnungen *a* ein, und durch ähnliche Oeffnungen *b* in die zum Gloverthurm *C* führende Röhre *d*; eine dritte Oeffnung *c* gestattet, die Gase direct nach *d* und *C* zu leiten. In jeder der Kammern *B* befinden sich horizontale Gußeisenröhren *e*, welche sich von einem Hauptrohr *f* abzweigen, in welches Luft durch einen Ventilator eingeblasen wird. Diese der Hitze der Röstgase ausgesetzte Luft wird selbst erwärmt und verläßt die Kammern, um durch das Hauptrohr *h* fortgeleitet und dann zum Trocknen von Superphosphat verwendet zu werden. In der Fabrik zu Biebrich wird die Luft auf 100° erwärmt; aber man kann sie weniger oder mehr (bis auf 135°) erwärmen, indem man die Schnelligkeit des Ventilators entsprechend regulirt. Das durch *d* in den Gloverthurm *C* eintretende Gas ist noch heiß genug, um die ganze Concentrations- und Denitrirungsarbeit auszuführen; die Gloverthürme werden weniger überhitzt und brauchen weniger Reparaturen als früher; die Säure fließt aus ihnen nur mit 115 bis 120° ab, während sie sonst 140° warm war, und erfordert also weniger Kühlung für die Gay-Lussacthürme. Die Ersparniß an Kohlen für die Trockenthürme beläuft sich auf 5 Tons pro Tag.

In den Gascanälen setzt sich immer Flugstaub ab, und zwar bedeutend mehr bei Anwendung von Erzklein als von Stückerz, namentlich bei solchen Oefen, in denen der Staub mechanisch bewegt wird. In solchen Fällen sind besondere Flugstaubkammern ganz unentbehrlich, wie es schon früher bei Beschreibung der betreffenden Oefen bemerkt worden ist. Aber auch bei Stückkies ist es von Zeit zu Zeit nöthig, die Leitungscanäle und Röhren auszuräumen, weil sie sich sonst ganz verstopfen würden. In manchen Fabriken geschieht dies alle Monate, in anderen seltener. Zu lange sollte man es nie anstehen lassen; sonst verkittet sich der Absatz zu einer steinharten Masse, welche ohne Unterbrechung des Betriebes gar nicht herauszubekommen ist.

Die Zusammensetzung des Flugstaubes ist natürlich äußerst wechselnd, und selbst seine physikalische Natur wechselt von derjenigen trockenen, leichten Staubes bis zu der eines dicken, stark sauren Schlammes. Solcher Natur muß z. B. der von Clapham analysirte Absatz gewesen sein (Richardson und Watts, Chemical Technology, vol. I, part III, p. 73):

Sand 2c.	2,333
Bleioxyd	1,683
Eisenoxyd	3,700
Kupferoxyd	Spur
Zinkoxyd	Spur
Arsenige Säure	58,777
Schwefelsäure	25,266
Salpetersäure	Spur
Wasser	8,000
	99,759

Es könnte aber auch dieser Absatz ähnlich dem von Reich gefundenen gewesen sein (Erdm. Journ. **90**, 176), der in der Muldener Hütte einen krystallisirten Flugstaub von gleichen Molecülen arseniger Säure und Schwefelsäure fand. Dr. Reidemeister in Schönebeck hat ähnliche Absätze häufig beobachtet.

D. Playfair (Chem. News **39**, 245) fand in Flugstaub von Pyritöfen wesentlich Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Eisen; an Thallium war 0,002 bis 0,05, an Tellur und Selen 0,001 Proc. zugegen. Er beschreibt die von ihm angewendeten Analysenmethoden im Einzelnen.

In anderen Fällen ist der Flugstaub trockener Natur, er besteht großentheils aus mechanisch fortgerissenem Pyritstaub, welcher aber besser verbrannt ist, als derjenige im Ofen selbst (Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 41). Fast immer findet sich dann Arsenik, oft in so großer Quantität, daß es mit Leichtigkeit als krystallinischer Gemengtheil mit bloßem Auge bemerkt werden kann.

H. A. Smith (Chemie der Schwefelsäurefabrikation, übersetzt von Bode, S. 9) fand darin 46,360 Proc. arsenige Säure, neben einer großen Masse von Schwefel im klebrigen Zustande — letzterer natürlich durch Sublimation aus dem Pyrit bei sehr schlechter Leitung des Betriebes entstanden.

Auch für Thallium ist der Flugstaub eine Hauptquelle (s. d.) und auch Selen findet sich in demselben, wo es in den Pyriten reichlicher vorkommt.

Der Flugstaub vom Rösten der Blende hat natürlich eine ganz andere Zusammensetzung, als der vom Rösten des Pyrits. Solcher Flugstaub enthielt nach Fischer's Jahresber. 1882, S. 273:

	I.		II.	
Zinkoxyd, unlöslich	8,40	26,20	8,20	20,20
„ in lösl. Verbindungen	17,80		12,00	
Eisenoxydul, löslich	2,16		2,52	
Eisenoxyd, „	2,40		4,20	
Bleioxyd	3,38		4,26	
Schwefelsäure, unlöslich	6,46	26,89	8,04	26,88
„ löslich	20,43		18,84	
Wasser	6,59		9,00	
Rückstand (wesentlich Eisenoxyd)	31,80		32,42	
	99,42		99,58	

Bellingrodt (Chem. Ztg. 1886, S. 1039) fand in Flugstaub vom Rösten der Blende in Oberhausen eine solche Menge von Quecksilber, daß dessen Gewinnung lohnend erschien.

G. Krause (Deutsch. Pat. Nr. 55 676) will den Flugstaub von Zinkblende-Röstöfen dadurch nutzbar machen, daß er ihn mit Wasser auslaugt und das in Lösung gehende Zink- und Eisensulfat mit kohlensaurem Natron, Kali oder Ammoniak fällt, wodurch Zinkcarbonat fällt und Alkalisulfat in Lösung geht; oder aber so, daß er die Lösung mit Bariumnitrat fällt und die neue Lösung von Zink- und Eisennitrat mit den oben genannten kohlensauren Alkalien behandelt. (Aus der Patentbeschreibung ist nicht zu ersehen, wie ein solches Verfahren ökonomisch vortheilhaft gemacht werden könnte.)

Wo die Menge des Flugstaubes groß ist, was hauptsächlich bei arsenikalischen Erzen der Fall ist, aber auch bei manchen der Feinkiesöfen eintritt, reichen die gewöhnlichen Staubkammern nicht aus, welche ja gewöhnlich nur Erweiterungen des Gascanals sind (vergl. z. B. Schaffner's Etagenofen, S. 234); man muß dann besondere Einrichtungen anwenden. Diese Sache ist in den Bleihütten und anderen Metallhütten gründlich durchprobirt, und sehr viele Apparate sind zu diesem Zwecke construirt worden. Eine vollständige Zusammenstellung derselben ist in der Broschüre von C. A. Hering: „Die Verdichtung des Hüttenrauches“ (Stuttgart 1888), S. 8 bis 36 gegeben. Viele der in Bleihütten und dergleichen angewendeten Vorrichtungen sind für Kiesöfen nicht brauchbar, weil sie aus Eisen construirt sind. Aber die allgemeinen Principien bleiben immer dieselben: Der Flugstaub muß zum Absetzen gebracht werden durch Abkühlung,

Fig. 107.

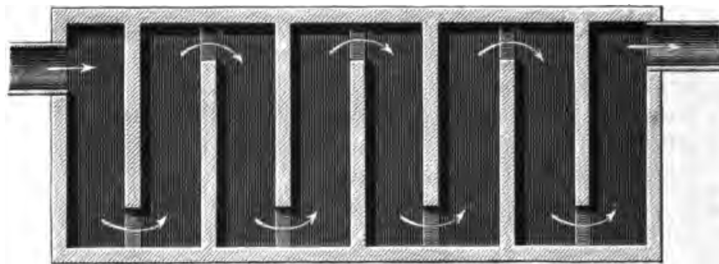
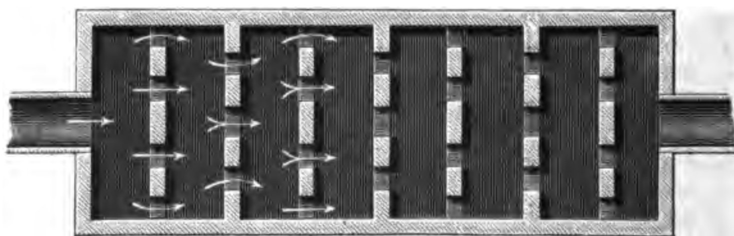


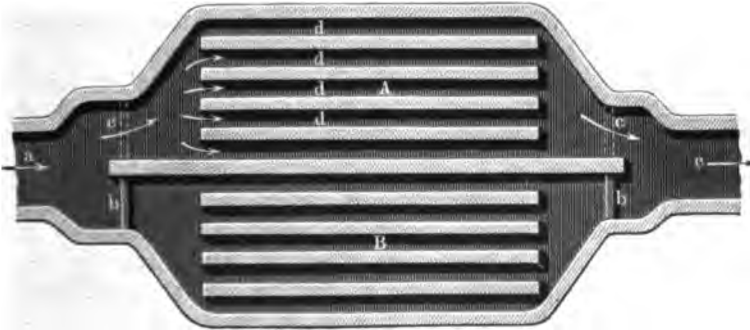
Fig. 108.



durch Verminderung der Geschwindigkeit des Gasstromes und dadurch, daß man ihm große Oberflächen darbietet, an denen er anhaften kann. Alle diese Bedingungen werden mehr oder minder dadurch erfüllt, daß man die Gascanäle genügend lang und weit macht, aber dies genügt nicht für schlimme Fälle, besonders bei arsenikalischen Erzen. Der Fall wird hier dadurch complicirt, daß die Abkühlung der Gase dem Kammerprocesse schaden kann und daß die langen Canäle, besonders die im Zickzack geführten oder mit Anprallwänden versehenen, den Zug sehr stören. Der letzterwähnte Nachtheil ist sehr verringert worden, seitdem man erkannt hat, daß es unnöthig ist, die Gase in Canälen, wie die in Fig. 107 und 108 skizzirten, zu führen (in der ersten Figur kann die Zeichnung nach Belieben für einen Grundriß oder einen Längsschnitt genommen werden), wo der Gasstrom fortwährend an feste Oberflächen anprallt, daß man vielmehr

die Verdichtungsoberflächen in der Richtung des Stromes selbst anordnen kann, wo sie dem Staub Gelegenheit geben, sich daran anzusetzen, ohne doch den Zug zu stören. Fig. 109 zeigt, wie dies in solcher Art geschehen kann, daß der Flug-

Fig. 109.



staub ohne Unterbrechung des Processes ausgeräumt werden kann. Die durch *a* ankommenden Gase werden mittelst Schieber entweder durch die Kammer *A* oder durch *B* geleitet. Im vorliegenden Falle sind die Schieber *b b* geschlossen, die Gase gehen also durch *A*. Jede Kammer ist durch dünne Wände *dd* in der

Fig. 110.

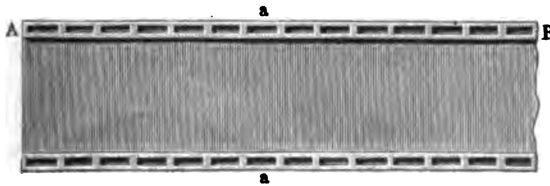
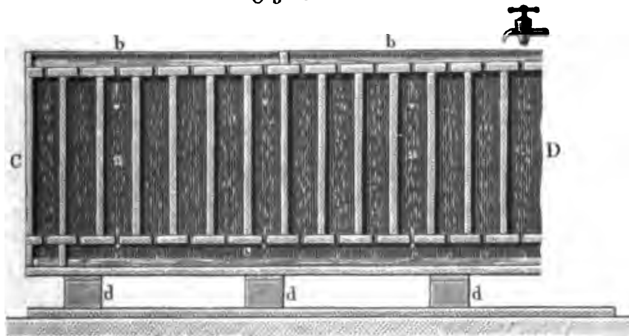


Fig. 111.



Länge nach parallel laufende Canäle getheilt; diese Wände können aus Mauerwerk, Thonplatten, Blei u. dergl. construirt sein. Das Gas wird in diesem Falle keine weitere Behinderung des Zuges als durch die unvermeidliche Reibung erleiden, und die Theilströme vereinigen sich wieder bei *c* in einen einzigen

Hauptstrom. Wenn die Kammer *A* zu sehr mit Staub angefüllt ist, öffnet man die Schieber *bb*, schließt die Schieber *cc* und läßt nun die Gase durch *B* streichen, so daß man die Kammer *A* inzwischen von der Ansammlung von Flugstaub befreien kann.

In vielen Fällen muß man zur Beseitigung des Flugstaubes die Gase auch noch künstlich abkühlen. Dies geschieht zu Freiberg durch einen eigenthümlichen mit Wasserkühlung versehenen Canal, der in Fig. 110 und 111 (a. v. S.) gezeigt ist, wovon die zweite einen Längsschnitt nach der Linie *AB*, die erste einen Horizontalschnitt nach *CD* vorstellt. Die Seitenwände des Canals werden durch eine große Anzahl von flachen Röhren *aa* gebildet, welche mit den Schmalseiten an einander gelöthet sind. Auf der Decke steht ein niedriger Trog *b*, der mit einem beständigen Strome von Wasser versehen ist, welches durch die in der Zeichnung gezeigten Löcher in die Räume *aa* und von diesen durch andere Löcher in den gemeinsamen Längscanal *c* fließt. Der Boden des Canals hat keine Wasserkühlung, aber da er auf den Mäuerchen *dd* ruht, so ist er der Luftkühlung ausgesetzt. Diese Kühlcanäle sind sehr kostspielig in der Anlage, verrichten aber ihre Dienste sehr gut und brauchen fast nie Reparaturen (Einzelheiten in dem Freiberger Jahrbuch 1879, S. 151, Taf. XII). Von den 2 bis $2^1/_2$ Proc. Arsen, welches im Durchschnitt in den Freiberger Erzen enthalten ist, werden 97 Proc. in diesen langen Canälen verdichtet, wobei das Gas schließlich auf die äußere Lufttemperatur abgekühlt wird.

Fünftes Capitel.

Die Röstgase.

Die Zusammensetzung der beim Röstproceß entstehenden Gase

ist von Schwarzenberg sowohl für Schwefel als für Schwefelkies genau berechnet worden, und wollen wir zunächst diese Berechnung mit seinen eigenen Worten wiedergeben, mit wenigen unwesentlichen Aenderungen (z. B. in den Atomgewichten). Dabei ist zugleich auf den Zug Rücksicht genommen und erwiesen, wie derselbe unter normalen Umständen erzeugt wird, und es sind auch die nöthigen Luftmengen zur Speisung der Oefen angegeben.

1. Zusammensetzung der Röstgase, Zugkraft und nöthige Luftmengen bei der Verbrennung von Schwefel.

Die Zugkraft, durch welche die Luft in den Schwefelbrenner eingeführt und das darin gebildete Gasgemenge resp. dessen nach der Bildung der Schwefelsäure

bleibender Rest durch die Bleikammern hindurch und wieder ausgeführt wird, ist von ebenso bedeutendem Einfluß auf den Gang des Processes, als die Temperatur.

Der Zug entsteht durch verschiedene Ursachen, deren erste das heiße Gasgemenge ist, welches sich in dem verticalen Canale befindet, der vom Schwefelofen nach den Bleikammern führt. Da das specifische Gewicht der schwefligen Säure über doppelt so groß als dasjenige der atmosphärischen Luft ist, so könnte man vermuthen, daß das im Schwefelofen gebildete Gasgemenge nicht leichter als die Luft sei. Wir wollen also dessen Gewicht berechnen. Als Grundlage dazu, sowie zu später folgenden Berechnungen dienen uns die nachstehenden bekannten Thatsachen:

Bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber

wiegt	1	Liter	trockne atmosphärische Luft	1,2932	g
„	1	„	Sauerstoff	1,4298	„
„	1	„	Stickstoff	1,2562	„
„	1	„	schweflige Säure . . .	2,8731	„
„	1	„	Wasserdampf	0,804343	„

Nun bildet 1 Vol. Sauerstoffgas durch Verbindung mit Schwefel, welcher darin verbrennt, 1 Vol. schweflige Säure, die dann noch $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas zur Bildung von Schwefelsäure in Anspruch nimmt. Für je 14 Vol. schweflige Säure, welche 14 Vol. Sauerstoffgas enthalten, sind folglich weitere 7 Vol. Sauerstoffgas zur Umwandlung in Schwefelsäure nöthig. Der gesammte Sauerstoff wird aber als atmosphärische Luft in den Schwefelofen eingeführt, welche in 100 Vol.-Thln. 21 Sauerstoff und 79 Stickstoff enthält. Mit jenen 14 + 7 = 21 Vol.-Thln. Sauerstoff gelangen also 79 Vol.-Thle. Stickstoff in den Schwefelofen und das dort zur Production von Schwefelsäure gebildete Gasgemenge soll folglich nach der Theorie in je 100 Vol.-Thln. enthalten:

14	Vol.-Thle.	schweflige Säure,
7	„	Sauerstoff,
79	„	Stickstoff.
100		

Die Erfahrung hat indessen gelehrt, daß zu einem möglichst guten Erfolge der Arbeit ein weiterer Ueberschuß von Sauerstoff nöthig ist, der bei der Anwendung von Schwefel ungefähr 5 Vol.-Thle. auf je 95 Vol.-Thle. des in die Bleikammern eingeführten und wieder austretenden Stickstoffs oder 5 Vol.-Proc. vom Gemenge beider Gase betragen soll.

Bezeichnen wir nun das noch unbekannte Volum dieses überschüssigen, auf je 100 Vol.-Thle. des nach der Theorie zusammengesetzten Gasgemenges nöthigen Sauerstoffs mit x, so müssen mit demselben $\frac{79}{21}x$ Vol.-Thle. Stickstoff zugeführt werden. Dazu kommen 79 Vol.-Thle. Stickstoff, welche mit den zur Bildung von 14 Vol.-Thln. schweflige Säure und deren Umwandlung in Schwefelsäure erforderlichen 21 Vol.-Thln. Sauerstoff eintreten. Das Volum

des gesammten Stickstoffs und dasjenige des außerdem zur Schwefelsäurebildung nöthigen überschüssigen Sauerstoffs, welche für je 14 Vol.-Thle. schweflige Säure in die Bleikammern eingeführt werden und wieder aus denselben austreten, beträgt also zusammen

$$79 + \frac{79}{21}x + x = 79 + \frac{100}{21}x.$$

x soll aber 5 Proc. oder $^1/_{20}$ dieses Volums ausmachen. Wir haben also die Gleichung:

$$x = {}^1/_{20}\left(79 + \frac{100}{21}x\right) = \frac{79}{20} + \frac{5}{21}x.$$

Daraus folgt:

$$x - \frac{5}{21}x \text{ oder } \frac{16}{21}x = \frac{79}{20},$$

also

$$x = \frac{79\,.\,21}{20\,.\,16} = 5{,}18 \text{ Vol.-Thle.},$$

das heißt: es sind außer den oben angegebenen theoretischen Gasmengen noch als Ueberschuß 5,18 Vol.-Thle. Sauerstoff nebst den zugehörigen $5{,}18\,.\,\frac{79}{21} = 19{,}50$ Volumtheilen Stickstoff nöthig. Das Gasgemenge, welches in die Bleikammern eingeführt resp. im Schwefelofen gebildet wird, soll demnach enthalten:

	auf je 14,00 Vol.-Thle.	schweflige Säure
7 + 5,18 =	12,18 „	Sauerstoff und
79 + 19,50 =	98,50 „	Stickstoff
	Summa 124,68 Vol.-Thle.	

Daraus berechnet sich für 1 Liter dieses Gasgemenges folgende Zusammensetzung:

0,1123 Liter	schweflige Säure,
0,0977 „	Sauerstoff,
0,7900 „	Stickstoff,
Summa 1,0000 Liter.	

Das heißt: Die normale Menge SO_2 im Röstgas von Schwefelöfen ist 11,23 Vol.-Proc.

Nach den oben mitgetheilten Gewichten der einzelnen Gase ergiebt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber das Gewicht von

$$0{,}1123\,.\,2{,}8731 + 0{,}0977\,.\,1{,}4298 + 0{,}7900\,.\,1{,}2562 = 1{,}4547 \text{ g}.$$

Die Gase dehnen sich aber durch Erhöhung ihrer Temperatur bei gleichbleibender Spannung bekanntlich in solcher Weise aus, daß für je 1° C. Temperaturerhöhung eine Zunahme von $\frac{1}{273}$ des Volums, welches sie bei 0° ein-

nehmen, stattfindet. 1 Liter Gas von 0° Temperatur liefert also bei t° C., wenn der Druck unverändert bleibt,

$$1 + \frac{t}{273} = \frac{273 + t}{273} \text{ Liter.}$$

Wenn wir nun die Temperatur des Gasgemenges im Canal des Schwefelofens zu 100° C. annehmen, was sicher noch zu niedrig ist, so würden

$$\frac{273 + 100}{273} = 1{,}3663 \text{ Liter}$$

desselben aus je 1 Liter von 0° Temperatur und von gleicher Spannung entstanden sein, also auch ebenso viel wiegen, nämlich 1,4547 g bei dem Druck von 760 mm Quecksilber, nach der oben gegebenen Berechnung. 1 Liter dieses Gasgemenges von 100° C. Temperatur und 760 mm Spannung wiegt folglich

$$\frac{1{,}4547}{1{,}3663} = 1{,}0647 \text{ g.}$$

Zur Vergleichung wollen wir nun das Gewicht von 1 Liter atmosphärischer Luft beim Druck von 760 mm und bei der Temperatur von 20° C. berechnen. 1 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung wiegt 1,2932 g und liefert bei 20° C., wenn die Spannung unverändert bleibt,

$$\frac{273 + 20}{273} = 1{,}0733 \text{ Liter.}$$

Daraus ergiebt sich für 1 Liter Luft bei 20° C. und 760 mm Spannung das Gewicht von

$$\frac{1{,}2932}{1{,}0733} = 1{,}2049 \text{ g.}$$

Ein bestimmtes Volum Luft von mittlerer Temperatur ist also bedeutend schwerer, als das gleiche Volum des heißen Gasgemenges im Schwefelofen. Selbst wenn wir die Temperatur der Atmosphäre außerordentlich hoch, z. B. zu 35° C., annehmen, so finden wir das Gasgemenge im Schwefelofen noch immer weit leichter als die Luft, denn das Gewicht der letzteren berechnet sich in diesem Falle $\left(\text{da } \frac{273 + 35}{273} = 1{,}1282 \text{ ist}\right)$ für 1 Liter zu

$$\frac{1{,}2932}{1{,}1282} = 1{,}1463 \text{ g.}$$

Bei vorstehender Rechnung brauchte der in der Atmosphäre in wechselnder Menge enthaltene Wasserdampf nicht berücksichtigt zu werden, weil dieser durch seine Ausdehnung im heißen Schwefelofen den Unterschied zwischen dem Gewicht des Gasgemenges und dem der schwereren Luft nur vergrößern kann.

In Folge davon, daß das Gasgemenge im verticalen Canal des Schwefelofens leichter ist als die Luft, muß es oben aus demselben mit einer Geschwindigkeit in die Bleikammer einströmen, welche dem Uebergewicht des Druckes, den die Atmosphäre unten darauf ausübt, entspricht. Es muß folglich auf die bereits in

der Bleikammer befindlichen Gase pressend wirken. Seine Geschwindigkeit oder die Zugkraft wächst mit zunehmender Höhe des verticalen Canals (Schornsteins), und es ist deshalb vortheilhaft, denselben möglichst hoch oben in die Bleikammer einmünden zu lassen. Indem man dadurch einen Ueberfluß von Zugkraft verfügbar macht, sichert man sich die Zuführung der nöthigen Luftmenge, die man dann nach Bedürfniß durch Verengung der Einströmungsöffnungen mäßigen kann.

Eine zweite Ursache des Zuges ist die Bildung der Schwefelsäure selbst, da der Raum, welchen die dazu verbrauchten Gase einnahmen, nicht leer bleiben kann, vielmehr sofort wieder gefüllt werden muß. Die Verdichtung der Gase zu Schwefelsäure wirkt saugend auf die Umgebung.

Als dritte Ursache des Zuges wirkt endlich das senkrechte Abzugsrohr, durch welches die nicht verdichteten Gase aus der letzten Bleikammer fortgeführt werden, oder vielmehr diese darin aufsteigenden Gase selbst. Da diese den gesammten in die Bleikammern gelangten Stickstoff und nur 5 Vol.-Proc. des schwereren Sauerstoffs enthalten, da sie ferner mit Wasserdampf gesättigt sind, wodurch ihr specifisches Gewicht vermindert wird, und da sie in der Regel wärmer sind als die atmosphärische Luft, niemals aber kälter sein können, so müssen sie nothwendig leichter sein als letztere. Dies ist ohne Weiteres einleuchtend, so daß es uns überflüssig scheint, zum Beweise die Gewichtsberechnungen auszuführen.

Wenn man die Stickstoffsäuren nicht durch einen besonderen Proceß, welchen wir später besprechen werden, wieder gewinnt, so enthalten die Gase allerdings einen Theil jener Säuren und eine kleine Menge von schwefliger Säure, wodurch sich ihr specifisches Gewicht etwas vergrößert. Wir werden aber später sehen, daß dieser Einfluß nur sehr gering sein kann und gegen die Ursachen, welche die Verkleinerung des specifischen Gewichtes bewirken, verschwindet.

Die abziehenden Gase wirken durch ihre aufsteigende Bewegung saugend auf den Inhalt der Bleikammern. Ein Abzugsrohr von 15 m Höhe giebt nach Schwarzenberg eine mehr als hinreichende Zugkraft. In kalten Gegenden ist es rathsam, den außerhalb des Gebäudes befindlichen Theil dieses Rohres durch Umgebung mit schlechten Wärmeleitern so viel als möglich gegen Abkühlung zu schützen.

Die beschriebene Einrichtung wird in sehr vielen Fabriken durch ein Rohr ersetzt, welches mit einem saugenden Schornstein in Verbindung steht. Schwarzenberg zieht ein frei in die Atmosphäre ausmündendes Abzugsrohr, welches gegen den Einfluß des Windes durch einen an beiden Enden offenen Cylinder geschützt ist, der Benutzung eines Schornsteins zur Aussaugung der Gase vor, weil es wegen der bedeutenden Zugkraft erwärmter Schornsteine sehr schwierig sei, den Abzug der Gase in dieselben gehörig zu regeln und zu mäßigen. Man komme dabei leicht in Gefahr, die Gase zu rasch durch die Kammern zu führen und dadurch erhebliche Verluste zu erleiden. Außerdem sei man dabei viel größeren Schwankungen des Zuges ausgesetzt, als bei einem Abzugsrohr, weil in Schornsteinen, welche zu Betriebszwecken dienen, die Temperatur, von der die Zugkraft abhängt, nicht immer gleich hoch erhalten werden kann. Wenn unter besonderen Verhältnissen die Zugkraft, welche das Abzugsrohr gewährt, nicht

genügt, so kann man dieselbe durch einen in der Bewegungsrichtung der Gase einzuführenden Dampfstrom verstärken. (Meine hiervon abweichende Ansicht wird später begründet werden.)

Die Zugkraft, welche durch die angeführten Ursachen entsteht, bedingt die Menge von Luft, die durch Oeffnungen von bestimmter Größe in den Apparat einströmen kann. Wir haben schon oben mitgetheilt, daß es nicht genügt, bloß diejenige Luftmenge einzuführen, welche zur Umwandlung des gesammten consumirten Schwefels in Schwefelsäure nöthig ist, daß vielmehr zu einem guten Erfolge des Processes ein Ueberschuß von Sauerstoff erforderlich ist, welcher nach Schwarzenberg erfahrungsgemäß etwa 5 Vol.-Proc. der aus dem Bleikammersystem ausströmenden, nicht zur Bildung von Schwefelsäure brauchbaren Gase betragen soll. Wir haben auch bereits zu einem anderen Zwecke a. a. O. berechnet, daß, um dieser Forderung zu entsprechen, auf je 14 Vol.-Thle. schweflige Säure, welche 14 Vol.-Thle. Sauerstoff enthalten und weitere 7 Vol.-Thle. dieses Gases zur Umwandlung in Schwefelsäure bedürfen, außerdem noch 5,18 Vol.-Thle. Sauerstoff als Ueberschuß erforderlich sind, und daß mit diesen

14 + 7 + 5,18 =	21 + 5,18 =	26,18 Vol.-Thln.	Sauerstoff,
	79 + 19,50 =	98,50 Vol.-Thle.	Stickstoff,
also zusammen	100 + 24,68 =	124,68 Vol.-Thle.	atmosphärische Luft

für je 14,00 Vol.-Thle. schweflige Säure, welche zur Schwefelsäurebildung erzeugt werden sollen, in die Bleikammern eingeführt werden müssen. Hieraus berechnet sich, daß für je 1 Vol.-Thl. schweflige Säure $\frac{124,67}{14} = 8,906$ Vol.-Thle. Luft nöthig sind.

Nun wiegt aber 1 Liter schweflige Säure bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber 2,8731 g, und die schweflige Säure besteht aus

1 At.	Schwefel	= 32 und
2 „	Sauerstoff	= 32
1 Mol.	schweflige Säure	= 64

Hiernach enthält 1 Liter schweflige Säure bei 0° und 760 mm Spannung

$$\frac{2,8731}{2} = 1,43655 \text{ g Schwefel}$$

und 1,43655 „ Sauerstoff

Summa 2,87310 g.

Es sind folglich für je 1,43655 g Schwefel, welche verbraucht werden sollen, 8,906 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung nöthig. Daraus berechnet sich, nach der Proportion

$$1,43655 : 1000 = 8,906 : x,$$

daß für je 1000 g oder 1 kg Schwefel $\frac{8906}{1,43655} = 6199$ Liter oder 6,199 cbm

Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilber Spannung in den Schwefelofen eingeführt werden müssen, welche 6199 . 1,2932 = 8017 g oder 8,017 kg wiegen.

Mit Hülfe der bekannten Formel:

$$V' = \frac{(273 + t)\ V \times 760}{273 \times b}$$

läßt sich für jedes beliebige Volum Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung leicht berechnen, welches Volum dasselbe bei anderen Temperaturen und Spannungen einnehmen wird. So bilden z. B. die für je 1 kg Schwefel nöthigen 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung bei der Temperatur von 20° C. und bei unverändertem Barometerstande von 760 mm das Volum

$$\frac{(273 + 20)\ 6199\ .\ 760}{273\ .\ 760} = \frac{293\ .\ 6199}{273} = 6654 \text{ Liter.}$$

Die obigen Verhältnisse gelten aber für trockene Luft, während die Atmosphäre niemals frei von Feuchtigkeit ist, welche auf das Volum bestimmter Luftmengen Einfluß ausübt. Wir müssen deshalb zur richtigen Beurtheilung der Sache auch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Rechnung ziehen.

Wenn ein Gas unter dem Drucke b mit Wasserdampf gesättigt wird, so vermindert sich bekanntlich seine eigene Spannung um diejenige des Dampfes, wird also $b - e$, wenn die Spannung des Dampfes e ist, so daß nun das Gemenge von Gas und Dampf dieselbe Spannung hat, welche vorher dem Gase allein zukam. Indem der Dampf das Gas durchdringt, verändert dieses sein Volum im umgekehrten Verhältniß der Spannung. Es entsteht also aus dem Volum $\frac{(273 + t)\ V\ .\ 760}{273\ .\ b}$, wobei V das ursprüngliche Volum des trockenen Gases bei 0° Temperatur und 760 mm Spannung ist, durch die Sättigung mit Dampf das neue Volum

$$V' = \frac{(273 + t)\ V\ .\ 760}{273\ (b - e)}.$$

Nach dieser Formel berechnet sich das Volum (V'), welches aus den für je 1 kg Schwefel einzuführenden 6199 Litern (V) trockener Luft von 0° Temperatur bei 760 mm Spannung durch Sättigung mit Wasserdampf und Erhöhung der Temperatur auf 20° C. (t), wobei der Wasserdampf eine Spannung von 17,391 mm Quecksilber (e) hat, entsteht, bei dem unveränderten Barometerstande von 760 mm (b) zu

$$\frac{(273 + 20)\ 6199\ .\ 760}{273\ (760 - 17{,}391)} = \frac{293\ .\ 6199\ .\ 760}{273\ .\ 742{,}609} = 6809 \text{ Liter.}$$

Die vorstehenden Berechnungen, deren Resultate wir zur bequemeren Uebersicht jetzt zusammenstellen, haben also ergeben, daß für je ein Kilogramm reinen Schwefels, welcher zur Fabrikation von Schwefelsäure verbrannt werden soll, die Zuführung von

	6199 Liter	trockener Luft von 0° Temperatur u. 760 mm Spannung	oder
von 6199 + 454 = 6653	"	" " " 20° C. " " 760 " "	"
" 6653 + 156 = 6809	"	mit Wasserdampf gesättigter Luft von 20° C. Temperatur und 760 mm Spannung	

nöthig ist. Die letzte 156 Liter betragende Vermehrung, welche durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft verursacht wird, ist größer, als sie in der Regel wirklich vorkommt, weil die Atmosphäre sehr oft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Da diese Vermehrung nur 2,34 Proc. vom Volum der nöthigen trockenen Luft beträgt, während nach unseren obigen Ausführungen etwa 24,68 Proc. der theoretisch erforderlichen Luftmenge, also über zehnmal so viel überschüssig in den Apparat eingeführt wird, so sind die Veränderungen des Feuchtigkeitsgehalts der Luft und die daraus resultirenden Volumsdifferenzen in der Praxis ohne erhebliche Bedeutung. Wir brauchen deshalb die Berechnung der Differenzen, welche immer eine Bestimmung des wirklichen Feuchtigkeitsgehalts der Luft durch den Versuch erfordert, nicht weiter zu besprechen.

Nach Obigem ist es ohne Weiteres klar, daß das Luftvolum, welches durchschnittlich für einen gewissen Verbrauch von Schwefel nöthig ist, auch von der Höhe des Standortes der Fabrik, welche den mittleren Barometerstand bestimmt, abhängt. So nimmt z. B. in München das entsprechende Luftquantum einen um etwa 5,5 Proc. größeren Raum ein, als in Marseille.

Der Forderung, mindestens die nöthige Menge, also ein Minimum von Luft in den Apparat einzuführen, ist leicht zu genügen. Die Erfüllung dieser Forderung sichert aber den guten Erfolg der Operation noch nicht, da diese ebensowohl durch einen zu großen über das oben gegebene Maß hinausgehenden Ueberschuß, als durch Mangel von Luft gestört wird. Die nachtheiligen Wirkungen eines Ueberflusses von Luft sind zwar nicht so groß als diejenigen, welche durch Mangel daran verursacht werden, aber sie sind immerhin bedeutend genug, um zu veranlassen, daß alle mögliche Sorgfalt zur Vermeidung derselben aufgeboten werde. Zunächst wirkt überflüssige Luft abkühlend auf das Gasgemenge ein, wodurch sie den guten Gang des Processes erheblich beeinträchtigen kann. Sodann füllt sie unnöthiger Weise einen Theil des Raumes der Bleikammern aus, der dadurch unwirksam gemacht wird. Endlich wirkt sie noch nachtheilig auf die Bildung der Schwefelsäure, indem sie die als Material dienenden Gase verdünnt und dadurch die Energie der chemischen Wirkung schwächt. Die Regulirung der einströmenden Luftmenge ist eine Hauptschwierigkeit bei der Schwefelsäurefabrikation, weil dieselbe den häufigen Veränderungen in der Beschaffenheit der Atmosphäre angepaßt werden muß. Dazu ist die größte Aufmerksamkeit erforderlich, indem der Fabrikant jene Veränderungen fortwährend durch Vergrößerung oder Verkleinerung der für das Einströmen der Luft und das Ausströmen der unbrauchbaren Gase dienenden Oeffnungen auszugleichen suchen muß. Die oben beschriebenen Constructionen des Apparates gewähren unter allen Umständen einen Ueberfluß an Zugkraft, den man durch Verkleinerung der erwähnten Oeffnung so weit vermindern kann, als es die jedesmaligen Umstände für einen guten Gang des Processes erfordern. Dies geschieht mit Hülfe der Stopfen, durch welche die Zugöffnungen in der Thür des Schwefelbrenners so viel als nöthig verschlossen

werden, und mit Hülfe der Schieber oder Deckel, durch welche das Gasabzugsrohr nach Bedürfniß gesperrt wird.

Obgleich nun die Menge der Luft sowohl durch Sperrung des Abzugsrohres, als auch durch Verengerung der Einströmungsöffnungen vermindert werden kann, so ist es doch nicht gleichgiltig, welches dieser beiden Mittel man wählt. Durch das erste wird nämlich die am Ende des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern saugend wirkende, — durch das zweite aber die am Anfang des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern pressend wirkende Zugkraft vermindert. Durch das erste Verfahren wird folglich die Pressung im Inneren der Bleikammern vermehrt, — durch das zweite wird sie dagegen vermindert. Deshalb strömen bei einer zu bedeutenden Sperrung des Abzugsrohres die Gase aus allen etwa in den Bleikammern befindlichen Oeffnungen mit Heftigkeit aus, wobei die Einströmung der Luft in den Schwefelbrenner ihren regelmäßigen Fortgang nehmen kann. Wenn man dagegen die Oeffnungen in der Thür des Schwefelbrenners zu sehr verkleinert, so saugen die Bleikammern an Stellen, die nicht vollständig gegen die Atmosphäre abgeschlossen sind, Luft ein.

Ebenso wie die Verminderung des Luftzuflusses kann auch die Vermehrung desselben auf zweierlei Weise bewirkt werden, nämlich durch Vergrößerung der Ausflußöffnung im Abzugsrohre oder durch Erweiterung der Einflußöffnungen in der Thür des Schwefelbrenners. Die Kammern saugen dann bei zu bedeutender Vergrößerung der Ausflußöffnung, also bei zu geringer Sperrung des Abzugsrohres, Luft ein, während bei zu großer Erweiterung der Einflußöffnungen im Schwefelbrenner die Gase in Folge vermehrter Pressung aus undichten Stellen der Kammern ausströmen. Dies ist ganz besonders beim Oeffnen der Thür des Schwefelbrenners zum Einbringen der Beschickung wahrnehmbar. Beides muß dadurch vermieden werden, daß man die Größe der Ausflußöffnung der Gase in ein richtiges Verhältniß zur Größe der Einflußöffnung der Luft bringt. Man nimmt als Regel an, daß erstere zwei Drittheile der letzteren betragen soll. Bei dem von Schwarzenberg angewendeten Apparat ging die Arbeit gut von statten, wenn die Ausflußöffnung der Gase 110 und die Einflußöffnung der Luft 165 qcm Flächeninhalt hatte. Für die Veränderungen, welche diese Größen in Folge von atmosphärischen Einflüssen erleiden müssen, lassen sich keine bestimmten Verhältnisse angeben; der Fabrikant muß sich vielmehr durch eigene Beobachtung und durch Uebung die nöthige Routine in dieser Beziehung erwerben. Indessen wird in gut geleiteten Fabriken zur Controle der Luftzuführung regelmäßig der Sauerstoffgehalt der aus dem Bleikammersystem entweichenden Gase bestimmt, worauf wir später zurückkommen werden.

2. Zusammensetzung der Röstgase, Zugkraft und nöthige Luftmengen bei der Verbrennung von Schwefelkies.

Auf den Zug üben die bei der Arbeit mit Kiesen eintretenden Verhältnisse keinen Einfluß aus, durch welchen das bei der Besprechung des Betriebes mit Schwefel darüber Gesagte abgeändert werden könnte, aber das Verhältniß der nöthigen Luftmenge zu der Schwefelmenge, welche zur Benutzung kommt, ver-

ändert sich sehr. Wir werden jetzt dieses Verhältniß für das Eisenbisulfuret oder den reinen Schwefelkies berechnen. Dieser Körper besteht aus:

1 At.	Eisen	$Fe =$	56 und
2 „	Schwefel	$S_2 =$	64
1 Mol.	Zweifach-Schwefeleisen . .	$FeS_2 =$	120.

Er enthält also in 100 Thln.:

46²/₃ Thle. Eisen und
53¹/₃ „ Schwefel.

Wenn auch bei der Verbrennung von dichtem Schwefelkies nicht immer alles Eisen bis zu Eisensesquioxyd (Fe_2O_3) oxydirt wird, indem sich zuweilen etwas magnetisches Eisenoxyd (FeO, Fe_2O_3) bildet, so müssen wir doch in der Rechnung die vollständige Verwandlung des Eisens in Eisensesquioxyd als das normale Verhältniß voraussetzen, welches zu erstreben ist, um den Schwefel soviel als möglich zu benutzen. Demnach erfordern 2 Mol. oder 240 Thle. Eisenbisulfuret: 3 At. oder 48 Thle. Sauerstoff zur Oxydation des Eisens und weitere 8 At. oder 128 Thle. Sauerstoff zur Verwandlung ihrer 4 At. oder 128 Thle. Schwefel in schweflige Säure. Im Ganzen sind also 11 At. oder 176 Thle. Sauerstoff zur Verbrennung nöthig. Außerdem müssen noch 4 At. oder 64 Thle. Sauerstoff zur Verwandlung der gebildeten 4 Mol. oder 256 Thle. schweflige Säure in Schwefelsäure zugeführt werden. Aus Vorstehendem berechnet sich:

1. daß auf je 1000 Thle. Eisenbisulfuret

200	Thle.	Sauerstoff	zur	Oxydation des Eisens,
533¹/₃	„	„	„	Bildung der schwefligen Säure und
266²/₃	„	„	„	Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure,

zusammen 1000 Thle. Sauerstoff nöthig sind, und

2. daß auf je 1000 Thle. Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfuret verbraucht werden,

375	Thle.	Sauerstoff	zur	Oxydation des Eisens,
1000	„	„	„	Bildung der schwefligen Säure und
500	„	„	„	Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure,

zusammen 1875 Thle. Sauerstoff zugeführt werden müssen.

Da nun 1 Liter Sauerstoff bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck 1,4298 g wiegt, so bilden bei dieser Temperatur und Spannung

375 g Sauerst.	262,3 Lit.,	die in der Luft mit	986,7 Lit.	Stickst. gemengt sind.
1000 „ „	699,4 „	„ „ „ „ „	2631,1 „	„ „ „
500 „ „	349,7 „	„ „ „ „ „	1315,5 „	„ „ „
1875 g Sauerst.	1311,4 Lit.,	die in der Luft mit	4933,3 Lit.	Stickst. gemengt sind.

Demgemäß müssen nach der Theorie für je 1000 g Schwefel, welche man in Form von Eisenbisulfuret verbraucht, 1311,4 + 4933,3 = 6244,7 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck zugeführt werden.

Nun ist aber ein Ueberschuß von Sauerstoff anzuwenden, welcher nach Schwarzenberg erheblich größer, als bei der Arbeit mit Schwefel sein, und 6,4 Vol.-Thle. auf je 93,6 Vol.-Thle. des aus den Bleikammern abziehenden Stickstoffs, oder 6,4 Vol.-Proc. vom Gemenge beider Gase in trockenem Zustande betragen soll. Bezeichnen wir nun das unbekannte Volum des überschüssigen Sauerstoffs, welcher auf je 1000 g Schwefel, der in Form von Eisenbisulfuret verbraucht wird, einzuführen ist, mit x Liter, so beträgt das Volum des Stickstoffs, von welchem er begleitet ist, $\frac{79}{21}x$ Liter. Beide Gasmengen und die 4933,3 Liter Stickstoff, welche mit dem für die Verbrennung und Schwefelsäurebildung nöthigen Sauerstoff eingeführt werden, bilden zusammen das austretende Gasgemenge, dessen Volum also

$$4933{,}3 + x + \frac{79}{21}x = 4933{,}3 + \frac{100}{21}x$$

beträgt.

x soll aber $\frac{6{,}4}{100}$ dieses Volums betragen.

Wir haben also die Gleichung:

$$x = \frac{6{,}4}{100}\left(4933{,}3 + \frac{100}{21}x\right).$$

Daraus folgt:

$$x = 454{,}1.$$

Es sind demnach auf je 1000 g oder 1 kg Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfuret verbrannt werden, außer den oben nach der Theorie berechneten 6244,7 Litern Luft noch als Ueberschuß 454,1 Liter Sauerstoff nebst den zugehörigen

$$\frac{454{,}1 \cdot 79}{21} = 1708{,}4 \text{ Stickstoff,}$$

d. i. 2162,5 Liter Luft, also im Ganzen 8407,2 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck einzuführen.

Nun fanden wir auf S. 281, daß für je 1 kg freien Schwefels, welches verbrannt wird, 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck nöthig sind. Demnach erfordert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie in Form von Eisenbisulfuret verbrannt wird,

$$\frac{8407{,}2}{6199} = 1{,}356 \text{ mal}$$

so viel Luft, als wenn man sie in freiem Zustande verbraucht.

Das vorstehende Verhältniß ändert sich für die Gasmengen, welche in die Bleikammern eintreten. Denn bei der Verbrennung von Eisen-

bisulfuret bleibt ein Theil des Sauerstoffs mit dem Eisen zurück, während bei der Verbrennung von Schwefel die gesammte Luftmenge in die Bleikammern gelangt und bei gleicher Temperatur und Spannung ihr Volum beibehält, weil Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Schwefel zu schwefliger Säure sein Volum nicht ändert.

Die oben gefundenen 8407,2 Liter Luft, welche für je 1000 g in Form von Eisenbisulfuret benutzten Schwefels in den Brenner einströmen, liefern folgende, auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck berechnete Gasmengen in die Bleikammern, nämlich:

699,4	Liter	schweflige Säure, welche aus dem gleichen Volum Sauerstoff entstanden sind,
349,7	„	Sauerstoff, welche zur Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nöthig sind, und
454,1	„	Sauerstoff als Ueberschuß, ferner
4933,3	„	Stickstoff, welche mit dem nach der Theorie nöthigen Sauerstoff einströmen, und
1708,4	„	Stickstoff, welche mit dem überschüssigen Sauerstoff einströmen,

zusammen 8144,9 Liter, welche 699,4 Liter schweflige Säure,
349,7 + 454,1 = 803,8 „ Sauerstoff und
4933,3 + 1708,4 = 6641,7 „ Stickstoff enthalten.

Hiernach besteht das normale Gasgemenge, welches in die Bleikammern einströmen soll, aus:

8,59	Vol.-Proc.	schweflige Säure,
9,87	„	Sauerstoff,
81,54	„	Stickstoff.
100,00		

In den meisten Fabriken beträgt die schweflige Säure weniger als 8,59 im Durchschnitt und sinkt sogar unter 6 Vol.-Proc. des Gasgemenges herab. Es versteht sich von selbst, daß sich dann die Production für einen bestimmten Kammerraum entsprechend vermindert, wenn man die Schwefelsäurebildung nicht durch vermehrten Verbrauch von Salpetersäure beschleunigt.

Nach den auf S. 275 mitgetheilten Gewichten der einzelnen Gase ergiebt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck das Gewicht von

$$0{,}0859 \,.\, 2{,}8731 + 0{,}0987 \,.\, 1{,}4298 + 0{,}8154 \,.\, 1{,}2562 = 1{,}4122\,g;$$

dagegen wiegt 1 Liter des Gasgemenges, welches bei der Verbrennung von freiem Schwefel in die Bleikammern geht, nach unserer auf S. 276 mitgetheilten Berechnung 1,4547 g. Das bei der Verbrennung von Eisenbisulfuret gewonnene Gasgemenge ist also unter gleichen Verhältnissen bedeutend leichter und giebt folglich eine stärkere Zugkraft, als das bei Anwendung von freiem Schwefel gewonnene.

Da für je 1000 g Schwefel, welcher in Form von Eisenbisulfuret benutzt wird, 8144,9 Liter, und für 1000 g Schwefel, welcher in freiem Zustande verbrannt wird, nur 6199 Liter Gas, auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck berechnet, in die Bleikammern gelangen, so liefert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie als Eisenbisulfuret verwendet wird,

$$\frac{8144,9}{6199} = 1,314 \text{ mal}$$

so viel Gas, als wenn man sie im freien Zustande verbraucht. Die Kenntniß dieses Verhältnisses genügt in einigen Fällen zur Vergleichung der Resultate beider Betriebsverfahren und es ist deshalb nicht nöthig, alle Berechnungen, welche bei der Besprechung der Arbeit mit Schwefel gegeben wurden, auch für Eisenbisulfuret auszuführen.

Zu dem Vorstehenden seien nun folgende Bemerkungen und Zusätze gemacht. Was die Grundlagen der Berechnung betrifft, so stimmen alle Praktiker im Wesentlichen mit Schwarzenberg darin überein, daß ein gewisser Ueberschuß von Luft über das theoretische Quantum in den Kammern erforderlich ist, um die Regeneration des Stickoxydes zu salpetriger Säure u. s. w. zu befördern und zu beschleunigen. Bode (Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 15) nimmt bei Schwefelkies 6 Vol.-Proc. freien Sauerstoffs in den am Ende des Systems abziehenden Kammergasen als ein Minimum an und giebt an, daß er bei 8 Proc. freien Sauerstoffs in den Austrittsgasen im Ausbringen ebenso gut, im Salpeterverbrauch eher noch etwas besser gearbeitet habe, als bei 6 Vol.-Proc. Nach Hasenclever (Hofmann's Bericht 1, 170) hat Gerstenhöfer schon vor Schwarzenberg, nämlich 1866, die theoretisch beste Zusammensetzung der Röstgase berechnet, aber allerdings nur privatim einigen Fabriken mitgetheilt. Seine Zahlen, die von den Schwarzenberg'schen nicht sehr abweichen, sind für Verbrennung von Schwefel:

10,65	Vol.-Proc.	schweflige Säure,
10,35	„	Sauerstoff,
70,00	„	Stickstoff,

und für Röstung von Schwefelkies:

8,80	Vol.-Proc.	schweflige Säure,
9,60	„	Sauerstoff,
81,60	„	Stickstoff.

Auch Scheurer-Kestner nimmt den Gehalt der austretenden Gase = 6 Vol.-Proc. Sauerstoff an, was mit Gerstenhöfer's Rechnung übereinstimmt. Er hat übrigens bewiesen (s. u.), daß der Sauerstoffgehalt der Röstgase erheblich kleiner, als nach jener Berechnung ist, augenscheinlich durch Bildung von Schwefeltrioxyd.

Dem stehen freilich einige andere Ansichten gegenüber. Vogt z. B. behauptet (Dingl. polyt. Journ. **210**, 105), daß man nur 3 bis 4 Vol.-Proc. Sauerstoff, keinesfalls über 5, im entweichenden Kammergase haben soll; über 5 Proc. Sauerstoff sei es schon „ganz schlechte Arbeit“. Die Meinung der übrigen Praktiker

stimmt aber mit diesem Urtheile durchaus nicht überein. Das andere Extrem findet sich in den Tennant'schen Fabriken, wo man die beste Arbeit, d. h. das größte Ausbringen an Schwefelsäure mit 10 Proc. Sauerstoff im Austrittsgase erreichen will, freilich bei etwas größerem Verbrauche von Salpeter, als wenn man bei 5 oder 6 Proc. Sauerstoff arbeitet (4 Proc. NO_3Na auf den chargirten Schwefel, statt 3 Proc.). Benachbarte Fabriken, welche unter ganz ähnlichen Umständen etc. mit demselben Pyrit arbeiten, lassen nur 5 oder 6 Proc. Sauerstoff zu.

Wenn es aber auch feststeht, daß „ein gewisser Sauerstoffüberschuß, trotzdem seine Gegenwart das Gasvolumen erhöht, dafür die Energie der Action in den Kammern erhöht" (Bode), so steht es andererseits mindestens ebenso fest, daß ein zu großer Luftüberschuß das Ausbringen wesentlich verringert, und den Salpeterverbrauch ungemein steigert. Man erinnere sich z. B. an das über die ersten Versuche von Olivier und Perret mit Pyrit Gesagte (oben S. 221).

Die obere Grenze, bis zu der man mit dem Luftüberschuß gehen kann, ist noch nicht festgestellt, und man darf jedenfalls die Schwarzenberg'sche, oben der Reducirung für Schwefelkies zu Grunde gelegte Annahme von 6,4 Vol.-Proc. Sauerstoff in den austretenden Kammergasen als für die Praxis sehr passend annehmen. Man dürfte demnach einen Gehalt der Röstgase von 8,59 Vol.-Proc. an schwefliger Säure als normal annehmen (Bode kommt bei 6 Vol.-Proc. Sauerstoff in den Austrittsgasen auf 8,93 schweflige Säure in den Röstgasen, aber als Maximum), wenn nicht dieses Ergebniß durch die Bildung von etwas SO_3 modificirt würde, wie sich unten herausstellen wird.

Ueber das Röstgas von Zinkblende ist dem Verfasser folgende Berechnung von Herrn Hasenclever zugestellt worden.

Reine Blende, ZnS, besteht aus 63 Gewthln. Zn + 32 Gewthln. S. Zur Verbrennung derselben in $ZnO + SO_2$ gehören $3 \times 16 = 48$ Thle. Sauerstoff, zur Umwandlung von SO_2 in SO_3 nochmals 16 Thle. Sauerstoff, zusammen für 95 ZnS (mit 32 S) : 64 O. Dies bedeutet, daß jedes Kilogramm Schwefel der Blende 2 kg Sauerstoff, oder 1398,7 Liter von 0° und 760 mm, mit 5258,0 Liter Stickstoff = 6656 Liter Luft verbraucht. Außerdem braucht man einen Ueberschuß von Sauerstoff im Austrittsgase, den man bei Annahme von 6,4 Proc. O in diesem Gase durch folgende Formel findet:

$$n = \frac{6,4}{100}\left(5258 + \frac{100}{21}\,n\right) = 484,0 \text{ Liter Sauerstoff,}$$

wozu nun kommt	1820,7 „ Stickstoff,
	2304,7 Liter Luft.

Folglich besteht das Röstgas von 1 kg Blende aus:

699,4	Liter SO_2,
349,7	„ O zur Bildung von SO_3,
484,0	„ O im Ueberschuß,
5258,0	„ N als Begleiter des theoretisch nothwendigen Sauerstoffs,
1820,7	„ N „ „ „ überschüssigen Sauerstoffs,
8611,8	Liter Gas.

Oder 100 Vol. des Blenderöstgases enthalten:

8,12 Vol. SO_2,
9,69 „ O,
82,19 „ N.

Eine von Hasenclever in der Chem. Ind. 1884, S. 79 veröffentlichte Berechnung kommt zu einem ganz ähnlichen Ergebnisse.

Wie aus Hasenclever's Berechnung ersichtlich ist, steht das stärkste der Theorie nach aus Blende erhältliche Röstgas dem aus Pyrit erhältlichen (S. 286) nur wenig nach. Aber abgesehen davon, daß hier ebenso wie bei der Verbrennung von Schwefel und Pyrit die theoretischen Zahlen durch die Bildung von Schwefelsäureanhydrid modificirt werden, besteht bei den älteren Blendeöfen ein weit gewichtigerer Grund dafür, daß in der Praxis der Procentgehalt der Blendegase weit unter dem Theoretischen bleibt. In jenen Oefen wurde nur die Hälfte oder höchstens zwei Drittel des Schwefels als SO_2 (wohl auch mit etwas SO_3) erhalten; die andere Hälfte resp. ein Drittel blieb im Zustande von $ZnSO_4$ zurück, während doch der allen vier Atomen O des $ZnSO_4$ entsprechende Stickstoff in das Röstgas überging. Daher mußte es früher für sehr günstig angesehen werden, wenn Blenderöstgas 5 oder höchstens 6 Proc. SO_2 enthielt, während bei neueren Oefen allerdings bessere Gase erhältlich sind, welche den Pyritöfenröstgasen wenig nachgeben.

Bei der Röstung im Pyritofen bildet sich neben der schwefligen Säure noch stets Schwefelsäureanhydrid. Diese Thatsache ist schon längst bekannt, und 1852 von Wöhler und Mahla, dann von Plattner (Die metallurgischen Röstprocesse, 1856) durch viele Versuche in der Weise erklärt worden, daß sehr viele Körper, zu denen unter anderen auch das im Pyritofen in Menge vorhandene Eisenoxyd gehört, die schweflige Säure dazu disponiren, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäureanhydrid zu vereinigen. Wie wir schon früher gesehen haben, und im 15. Capitel ausführlich sehen werden, kann diese Reaction, welche von fein vertheiltem Platin am stärksten ausgeübt wird, geradezu zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzt werden. Eine andere naheliegende Erklärung ist die, daß sich im Pyritofen an kälteren Stellen Sulfate des Eisens bilden, welche an den heißeren Stellen sich wieder in Eisenoxyd und Anhydrid spalten. Diese Erklärung reicht aber nicht zu für Fortmann's Versuche [Dingl. polyt. Journ. **187**, 155; Wagner's Jahresber. f. 1868 (**14**), S. 167], wonach die weißen Nebel von Anhydrid schon im ersten Moment der Entzündung der Kiese auftreten. Endlich erklärt Scheurer-Kestner (Bull. de la Soc. Chim. 1875, **23**, 437) jenen Vorgang aus der längst bekannten Thatsache, daß Eisenoxyd durch successive Abgabe und Wiederaufnahme von Sauerstoff als oxydirender Körper wirken könne. Keine dieser Erklärungen wird recht zureichen, namentlich darum, weil es entschieden feststeht, daß selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel etwas SO_3 entsteht (s. u. S. 290).

Nach Fortmann's im kleinen Maßstabe angestellten Versuchen (a. a. O.) würde bei der Röstung von Schwefelkies sogar viel mehr Schwefeltrioxyd als Dioxyd entstehen, nämlich nach einem Versuche viermal so viel, nach einem anderen im Verhältnisse von 5 : 3. Bode (Dingl. polyt. Journ. **218**, 325) spricht

jedoch mit Recht (s. weiter unten) große Zweifel gegen die Giltigkeit der Fortmann'schen Versuche für den Röstproceß im Großen aus, wo die Bedingungen ganz andere sind, und wo die Bildung einer so enormen Menge von Schwefelsäureanhydrid sich schon längst fühlbar gemacht haben würde; vermuthlich liegt aber die Schuld eher an der von Fortmann angewendeten Analysenmethode.

Scheurer-Kestner (a. a. O.) fand bei directen Versuchen nur 2 bis 3 Proc. der ganzen schwefligen Säure in Trioxyd verwandelt, aber allerdings ein noch größeres Deficit im Sauerstoffgehalt der Gase, als dieser Bildung entspricht, und auch durch die spätere Discussion zwischen Bode (a. a. O.) und Scheurer-Kestner (Dingl. polyt. Journ. **219**, 512) wurde die Sache nicht weiter aufgeklärt. Am letzten Orte berechnet Scheurer-Kestner auf indirectem Wege aus dem Sauerstoffgehalt der Gase, daß der im Pyrit enthaltene Schwefel sich in folgender Weise vertheilt:

Als schweflige Säure im Röstgase	65,5
„ Schwefelsäure (anhydrid) im Röstgase . .	32,5
„ Ferrisulfat in den Abbränden	2,0
	100,0

aber er erklärt nicht, wie es kommt, daß man von der aus dem Sauerstoffdeficit berechneten Menge von SO_3 weniger als ein Zehntel wirklich in den Gasen vorfindet, wonach man schließen muß, daß die von ihm angestellte indirecte Berechnung der SO_3-Bildung aus dem Sauerstoffgehalt der Röstgase keinesfalls statthaft ist. Nach Bode's Bestimmungen (Dingl. polyt. Journ. **225**, 280) fand sich in drei verschiedenen Gasproben aus einem Etagenofen:

	a.	b.	c.	
Sauerstoff	11,80	10,65	11,94	Volumprocent
Schweflige Säure . . .	6,20	6,35	6,55	„
Stickstoff	82,00	83,00	81,55	„

Diesem Stickstoff entspricht an Sauerstoff in der atmosphärischen Luft:

	a.	b.	c.	
	21,73	22,00	21,60	Volumprocent.

Wirklich zur Röstung sind aber gebraucht worden an Sauerstoff (Verbrennung des Eisens zu Eisenoxyd vorausgesetzt) zur Bildung von

	a.	b.	c.	
Schwefliger Säure . . .	6,20	6,35	6,55	Volumprocent
Eisenoxyd	2,32	2,38	2,46	„
Direct gefunden als O .	11,80	10,65	11,94	„
Im Ganzen . . .	20,32	19,38	20,95	Volumprocent
Errechnet waren . .	21,73	22,00	21,60	„
Daher fehlen . . .	1,41	2,62	0,65	Volumprocent

Sauerstoff, welche zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid verwendet sein können.

Um die Frage der Bildung des Schwefeltrioxyds beim Rösten von Pyrit durch exactere Methoden zu entscheiden, als früher angewendet worden waren, namentlich von Fortmann, stellte der Verfasser zusammen mit Salathe

eine Reihe von Versuchen an (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1824). Es stellte sich heraus, daß man das Schwefeltrioxyd nicht, wie Scheurer-Kestner es gethan hatte, durch Chlorbariumlösung auffangen und bestimmen konnte, weil auch chemisch reines Schwefeldioxyd mit Chlorbariumlösung bei Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft sofort einen Niederschlag von Bariumsulfat giebt. Dagegen konnte man, wie durch Controlversuche festgestellt wurde, völlig genaue Resultate erhalten, wenn man die Gase durch titrirte, im Ueberschuß befindliche Jodlösung leitete, den nicht verbrauchten Theil der letzteren mit Natriumarsenit zurücktitrirte und in einem anderen Theile der Flüssigkeit die sämmtliche gebildete Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium bestimmte. Durch das Zurücktitriren erfuhr man die Quantität des aufgenommenen Schwefeldioxyds, durch Subtraction der entsprechenden Zahl von der Gesammtschwefelsäure diejenige des Trioxyds. Es ergab sich in zwei Versuchen beim Rösten von feingepulvertem, spanischem, kupferhaltigem Pyrit mit 48,62 Proc. Schwefel, in einer Glasröhre im Luftstrome:

	I.	II.
Schwefel erhalten als SO_2 . . .	88,02	88,78 Proc.
„ „ „ SO_3 . . .	5,80	6,05 „
„ „ im Rückstand . .	3,43	5,17 „
„ -Verlust	2,75	

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	I.	II.
als SO_2	93,83	93,63 Proc.
„ SO_3	6,17	6,37 „

Zwei andere Versuche wurden in der Art angestellt, daß in dem Glasrohre noch 50 g von völlig ausgeglühten Röstrückständen desselben Pyrits in Stücken von Erbsengröße vorgelegt wurden. Man fand dann:

	III.	IV.
Schwefel als SO_2	79,25	76,90 Proc.
„ „ SO_3	16,02	16,84 „
Rückstand und Verlust . . .	4,73	6,26 „

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	III.	IV.
als SO_2	83,18	82,00 Proc.
„ SO_3	16,82	18,00 „

Im Großen wird das Verhältniß nicht so günstig für die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sein, als bei den letzten beiden Versuchen, weil dabei die Röstgase durch verhältnißmäßig viel weniger glühendes Eisenoxyd als bei unseren Versuchen streichen.

Weitere in meinem Laboratorium angestellte Versuche (Chem. Ztg. 1883, S. 29) zeigten, daß bei der Verbrennung von Pyrit im Luftstrome 5,05 Proc., beim Durchleiten der Gase durch eine Schicht von glühenden Pyritabbränden aber 15,8 Proc. des Gesammtschwefels als SO_3 auftrat, was obige Ergebnisse durchaus bestätigt. Selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel für sich fanden sich noch 2,48 bis 2,80 Proc. desselben in SO_3 umgewandelt, und diese

Menge steigerte sich auf 9,5 bis 13,1 Proc., wenn die Gase durch rothglühende Pyritabbrände geleitet wurden.

Auch Hempel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 1455) fand bei Verbrennung von Schwefel unter gewöhnlichem Atmosphärendruck 2 Proc. desselben in SO_3 umgewandelt; bei Verbrennung unter einem Drucke von 40 bis 50 Atmosphären jedoch ging etwa die Hälfte alles Schwefels in SO_3 über.

Scheurer-Kestner untersuchte späterhin mehrmals Röstgase aus Pyritöfen in dieser Richtung (Bull. Soc. Chim. 43, 9; 44, 98). Wir geben hier einige der von ihm zu verschiedenen Zeiten gefundenen Zahlen, A. von einem Stückkiesofen, B. von einem Malétra'schen Feinkiesofen.

	Vol.-Proc. SO_2	SO_3 in Proc. des Gesammtschwefels	
A. Stückkiesofen.	7,3	2,8	Durchschnitt 3,1.
	7,5	5,8	
	6,5	1,2	
	6,6	1,0	
	8,3	0,0	
	9,9	2,8	
	6,2	8,4	
B. Feinkiesofen.	8,2	3,0	Durchschnitt 3,5.
	9,0	6,8	
	7,6	0,4	
	11,3	0,8	
	7,7	1,0	
	8,7	2,5	
	8,7	9,3	
	7,6	4,1	

Die hier gefundene Menge von SO_3 ist also sehr unregelmäßig, zwischen 0 und 9,3 Proc. des Gesammtschwefels schwankend; der Durchschnitt ist geringer als bei meinen Laboratoriumsversuchen mit Pyrit.

F. Fischer (Dingl. polyt. Journ. 258, 28) giebt folgende Resultate, welche zugleich die Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase von verschiedenen Etagen eines Malétra-Ofens zeigen.

		SO_2 Proc.	SO_3 Proc.	O Proc.
A. Etagenofen.	Zweite Platte von unten	0,96	0,44	18,4
	Vierte " " "	1,52	0,68	16,6
	Sechste " " "	3,81	0,97	12,5
	Sammelcanal . . .	8,26	1,34	5,9
	" . . .	7,53	1,27	7,5
B. Etagenofen.	Sechste Platte von unten	8,43	3,17	3,9
	" " " "	4,92	0,68	10,7
	Zweite " " "	2,48	1,42	14,8
	Vierte " " "	2,62	0,78	16,0
	Sammelcanal . . .	5,80	0,65	10,6
C. Stückkiesofen.	Bis	9,3	2,1	5

Die von ihm angewendete Methode, wobei der von ihm abgeänderte Orsat-Apparat in Anwendung kam (vergl. unten S. 302), gestattet sehr schnelles Arbeiten, aber keine große Genauigkeit, woraus die im Verhältniß zu SO_2 auffällig große Menge von SO_3 sich erklären mag.

Wenn die Röstgase nicht noch heiß in den Gloverthurm gehen und nach alter Art abgekühlt werden, so condensirt sich die meiste SO_3 als Schwefelsäure, da mehr als genügend Wasser dafür in der Luft und dem Pyrit enthalten ist. Gehen die Gase aber in einen Gloverthurm, so hält dieser natürlich alle in den Röstgasen enthaltene SO_3 in Form von H_2SO_4 zurück. Dies ist eine sehr wichtige Thatsache zur Beurtheilung des Ganges der Schwefelsäurefabrikation, wie wir später sehen werden.

Die constante Anwesenheit von SO_3 in verschiedenen Verhältnissen im Röstgase ist natürlich, wie wir später sehen werden, ein die Reich'sche Probe (S. 296) stark beeinflussender Umstand, da diese nur SO_2 anzeigt. Auch verursacht sie Mangel an Sauerstoff und Ueberschuß von Stickstoff in den Gasanalysen. Bisher hat sich bei den vielen Analysen von Röstgasen aus Pyritöfen kein zufriedenstellendes Verhältniß zwischen den gefundenen Beträgen von SO_2, SO_3, O und N auffinden lassen, wie sich aus den Streitigkeiten zwischen Scheurer-Kestner und Bode herausstellt (vergl. oben); ebensowenig bei Büchner's Analysen (Berl. Ber. 7, 1665) und bei den eben angeführten von F. Fischer. Die Abweichungen der berechneten von der gefundenen Menge Sauerstoff sind sehr bedeutend.

Eine andere, ebenfalls nicht gut quantitativ verfolgbare Quelle von Verdünnung der Röstgase liegt darin, daß im Röstrückstande nicht reines Eisenoxyd, sondern zum Theil Sulfate des Eisens bleiben. Diese werden immer mehr Sauerstoff zurückhalten als Eisenoxyd, Fe_2O_3, und daher muß sich der diesem überschüssigen Sauerstoff entsprechende Stickstoff in den Röstgasen vorfinden.

Auf der anderen Seite wird freilich etwas Stickstoff von der berechneten Menge in Abrechnung kommen müssen, wenn im Röstrückstande Eisenmonosulfuret, FeS, vorhanden ist, und werden die Gase im Verhältniß dazu reicher sein, was freilich höchst wenig betragen wird.

Schließlich muß man auch in den Fabriken, welche mit Salpetermischung gleich hinter den Brennern arbeiten, die dadurch entstehende Verdünnung der Röstgase in Betracht ziehen. Die berechnete Dampfdichte der Salpetersäure ist nach Gmelin-Kraut = 2,17823, und der Einfachheit wegen wollen wir nur diese in Rechnung ziehen, da die Salpetersäure jedenfalls bei Weitem den größten Theil der aus der Salpetermischung abgegebenen Gase ausmacht. Sie weicht also nur unbedeutend von derjenigen der schwefligen Säure ab, die 2,21126 beträgt, und wir werden bei den kleinen Mengen, um die es sich handelt, keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir beide gleich setzen. Nun verbraucht man bei normalem Betrieb und bei Anwendung eines Salpetergasaufhalters sicher nicht über 5 Proc. von dem verbrannten Schwefel an Salpeter, was 3,7 Proc. an Salpetersäurehydrat (NHO_3) entspricht, und auf die schweflige Säure gerade die Hälfte = 1,85 Proc. ausmacht. Es wird also auf eine Gasmischung, welche

ohne die Salpetersäure 8,59 Vol.-Proc. SO_2 enthält, noch $\frac{1,85 \times 8,59}{100}$ Salpetersäuredampf kommen, was ihr Volum nur auf 100,1589 bringen und den Procentgehalt der schwefligen Säure in dem Gesammtvolum auf 8,576 vermindern würde: eine minimale, gar nicht durch die Analyse wahrzunehmende Größe. Selbst wenn man die Salpetersäure nicht als solche, sondern theilweise als NO_2 oder N_2O_3 in den Röstgasen enthalten annimmt, hat sie noch keinen merklichen Einfluß auf die Analysen; und selbst dann nicht, wenn man die Gasprobe an einer Stelle entnimmt, wo die vom Gay-Lussacthurm herkommende „Nitrose" ebenfalls schon in den Kreislauf übergegangen ist.

Immerhin stimmen fast alle genannten Umstände dahin überein, daß sie den Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure etwas vermindern, und man muß daher die von Schwarzenberg dafür angeführten Zahlen, nämlich

11,23 Vol.-Proc. bei Verbrennung von Schwefel,
8,59 „ „ „ „ Schwefelkies

als Maximalzahlen ansehen, denen man in der Praxis nur nahe kommen, welche man aber wohl kaum je genau erreichen wird, und welche man nie überschreiten sollte, um dem Kammerproceß nicht zu schaden.

Wenn man die schweflige Säure in den Röstgasen bestimmt, so drückt dies den Charakter der Röstung schon hinreichend aus, da der Sauerstoffgehalt des Gases nothwendigerweise im umgekehrten Verhältniß zu der schwefligen Säure stehen muß, obwohl nicht genau, da hier die Anhydridbildung ins Spiel kommt. In der Praxis findet man meist 11 bis 13 Proc. Sauerstoff in guten Röstgasen.

Die unzähligen praktischen Beobachtungen, welche in den letzten Jahren über den Gehalt der Röstgase in den chemischen Fabriken angestellt worden sind, haben ergeben, daß man sich bei sehr gutartigen Schwefelkiesen obigen Maximalziffern sehr nähern kann, während man bei anderen schwerer brennenden oder andere Metallsulfurete enthaltenden Sorten nur auf 7 bis 7 1/2 Proc. SO_2 im Röstgase kommt (vergl. z. B. Büchner, Dingl. polyt. Journ. **215**, 557). Natürlich wird man, bei der Schwierigkeit, die Gasentwickelung völlig gleichmäßig zu halten, bei verschiedenen im Laufe eines Tages gemachten Beobachtungen manchmal mehr, manchmal weniger als die obigen Zahlen erhalten (z. B. Scheurer-Kestner, in Dingl. polyt. Journ. **219**, 517, an einem Tage: 6,5 — 6,5 — 6,0 — 8,0 — 9,0 — 8,7), und die letzteren gelten nur für die Durchschnittsprocentigkeit der Röstgase. Als Minimalziffer, unter welche die Gase bei wirklichem Pyrit sicher nie kommen sollten, kann man wohl 6, als gewöhnliche Durchschnittsziffer 7 bis 8 Vol.-Proc. schweflige Säure annehmen. Findet man weniger, so beschränkt man den Zug, findet man mehr, so läßt man mehr Luft zu.

Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 298) giebt eine Menge von in seiner Fabrik angestellten Röstgasanalysen, wobei jedoch gar keine Rücksicht auf die darin enthaltene SO_3 genommen ist. Das Erz ist 50 procentiger spanischer Kies. Folgendes sind die Grenzwerthe seiner Beobachtungen, die allerdings ziemlich niedrige Zahlen zeigen:

	SO_2	Sauerstoff
Stückkiesöfen	4,97 bis 6,33	9,60 bis 11,21 Proc.
Etagenöfen, ältere	6,03 „ 7,02	9,10 „ 10,00 „
„ anderes Erz . .	6,34 „ 7,43	7,78 „ 8,82 „
Neue Etagenöfen	4,86 „ 7,03	8,98 „ 10,68 „

Die Temperatur der Gase aus den Stückkiesöfen war beim Eintritt in den Gloverthurm zwischen der Schmelzhitze des Zinks (412°) und derjenigen des Antimons (432°), diejenige des Gases aus den Etagenöfen, welche einen längeren Weg durch Flugstaubkammern zu machen hatten, überschritt nicht Bleischmelzhitze (326°).

Alle obigen Angaben beziehen sich auf eigentlichen Schwefelkies, d. h. solchen, welcher nur wenige Procente von anderen Metallsulfureten enthält. Wenn man die letzteren allein rösten muß, also z. B. als Vorbereitung zur metallurgischen Verwerthung, so kann man nur ärmere Gase erzielen, theils weil mehr Sulfate im Rückstande bleiben, für welche entsprechender Stickstoff in die Gase eingeht, theils weil man sie überhaupt mit mehr Ueberschuß an Luft rösten muß (vergl. jedoch über Zinkblende oben S. 288).

Nach Bode (Gloverthurm S. 88) geben z. B. zu Oker arme Erze mit 27 Proc. Schwefel, wovon aber nur 22 Proc. an Eisen gebunden, der Rest als Zinkblende und Bariumsulfat vorhanden ist, Röstgase mit 5 Vol.-Proc. SO_2. Bleistein giebt Gase mit 5 bis $5^1/_2$ Vol.-Proc.; Kupferrohstein mit 34 Proc. Cu, 28 Proc. Fe und 28 Proc. S : $5^1/_2$ Vol.-Proc. SO_2.

Nach Wunderlich (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1, 74) und Bräuning (Preuß. Zeitschr. f. Berg- ꝛc. Wesen 1877, S. 140) enthalten die Röstgase zu Oker 5 bis 7 Vol.-Proc. SO_2; die Temperatur derselben beträgt bei schwefelreichen Erzen über 360°, bei schwefelärmeren etwa 230°.

Bei Pyritofengasanalysen wird häufig der Umstand übersehen, daß ohne Reduction der Gasvolumina auf 0° und 760 mm erhebliche Fehler begangen werden, wenn man, wie bei Reich's Methode, die abgelesenen Raumtheile mit einer bestimmten, natürlich auf 0° und 760 mm reducirten Menge SO_2 vergleicht. Die Bestimmungen der SO_2 fallen dadurch meist zu niedrig aus.

Man nimmt gewöhnlich an, daß ein Gehalt von 4 Vol.-Proc. SO_2 in dem in die Bleikammer eintretenden Gasgemisch der geringste ist, bei dem man noch Schwefelsäure ohne directe ökonomische Einbuße machen kann. Hiervon kann es natürlich locale Ausnahmen geben. In Freiberg nimmt man das Minimum, bei dem man noch ohne Geldverlust arbeiten kann, zu 4 bis $3^1/_2$ Proc. SO_2 an; man röstet dort sehr verschiedenartige, schwefelarme und stets arsenreiche Erze und Hüttenproducte als Vorbereitung für Schmelzprocesse, und erhält doch durchschnittlich Röstgase mit 5 bis 7 Proc. SO_2.

Vergleichung des Rohschwefels und Schwefelkieses (bezw. der Blende) als Material für die Schwefelsäurefabrikation.

Die Vergleichung der für die Röstgase gefundenen Procentziffer an schwefliger Säure zeigt sofort, daß man bei Anwendung von Rohschwefel reichere Gase

als bei der von Schwefelkies oder Blende erhalten kann, und zwar ist das Verhältniß nach obiger Berechnung von Schwarzenberg 1 : 1,314; das heißt, unter sonst gleichen Verhältnissen nehmen die beim Rösten des Schwefelkieses entstehenden Gase einen 1,314 mal größeren Raum ein, als wenn dieselbe Menge Schwefel als Rohschwefel angewendet worden wäre. Daraus folgt unmittelbar, daß sie später auch einen ganz ebenso viel größeren Kammerraum beanspruchen, und es wird dies wohl auch nicht abzuleugnen sein. Es müssen also für die gleiche Production von Schwefelsäure die Kammern um etwa ein Drittel größer sein, wenn man mit Kies oder Blende, als wenn man mit Schwefel arbeitet. Gewöhnlich nimmt man an, daß im gleichen Verhältnisse auch der Mehrverbrauch an Salpeter stehe; es wird darüber später, unter den Betriebsresultaten, Näheres bemerkt werden; es soll aber schon an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei richtiger Anlage der Gay-Lussac'sche Koksthurm als ein nahezu vollständiger Salpetergasaufhalter dient und es auf eine nicht übertriebene Vergrößerung des Volums der durch ihn streichenden Luft nicht wesentlich ankommen kann. Man erreicht in der That heutzutage in den bestgeleiteten Fabriken bei Verbrennung von Pyriten einen Minimalverbrauch von Salpeter, wie er früher selbst bei Schwefel gar nicht durchgesetzt wurde. Es dürfte also dieser Vorwurf gegen den Schwefelkies nicht stichhaltig sein.

Es bleiben zu Gunsten des Schwefels sprechend, wenn wir vom Salpeter absehen, ein etwas höheres Ausbringen an Schwefelsäure (siehe 13. Cap.), etwas geringere Anlagekosten, und geringere Schwierigkeit, die etwa in Unordnung gekommenen Oefen wieder in richtigen Gang zu bringen; ferner und vor Allem viel größere Reinheit der Schwefelsäure, namentlich in Bezug auf Eisen und Arsen, was freilich nur bei demjenigen Theile derselben, der für den Verkauf bestimmt ist, in Anschlag kommt. Wenn man Rohschwefel zu dem gleichen Preise, wie den Schwefel in Kies oder Blende beziehen könnte, so würde man sich keinen Augenblick bedenken, den ersteren vorzuziehen; selbst einen mäßigen Mehrpreis desselben würde man sich noch gefallen lassen; aber wo der Schwefel in den Kiesen oder Blenden, wie das in den meisten Industrieländern der Fall ist, nur die Hälfte bis ein Fünftel des Rohschwefels kostet, da muß die Anwendung des letzteren, mit Ausnahme derjenigen für ganz reine Säure, aufhören, und auch diese läßt sich bei großem Preisunterschiede billiger aus Pyrit als aus Schwefel machen.

Es ist mithin kein Wunder, daß die Fabrikation von Schwefelsäure aus Schwefel in Europa sich auf kleine Fabriken beschränkt, welche speciell reine (arsenfreie) Säure für Bleicher ꝛc. darstellen.

Es ist übrigens eigenthümlich, daß in England doch noch eine große Anzahl von Fabriken der Art besteht, wenn auch sämmtlich von kleinerem Umfange, während im übrigen Europa gewiß sehr wenig Rohschwefel mehr verarbeitet wird. In Amerika wurde bis vor wenig Jahren sämmtliche Schwefelsäure aus sicilianischem Schwefel bereitet; doch haben wir S. 39 gesehen, daß der Verbrauch von Pyrit in Amerika in den letzten Jahren bedeutend zugenommen hat. Während in England das Fortbestehen der Säurefabrikation aus sicilianischem Schwefel ausschließlich durch die große Nachfrage nach arsen- und eisenfreier

Säure erklärt wird, kann man für Amerika diesen Grund nur zum kleineren Theile gelten lassen; zum größeren Theile erklärt er sich durch den dort vorhandenen geringeren Preisunterschied zwischen Rohschwefel und Pyrit, daneben aber auch in vielen Fällen nur durch geringere Erfahrung der Fabrikanten. Gegenwärtig (1892) scheint sich auch dort ein allgemeinerer Uebergang zum Schwefelkies zu vollziehen.

Man findet oft die Behauptung ausgesprochen, daß Bleikammern beim Betrieb mit Rohschwefel viel länger (nach Knapp dreimal so lange) als beim Betrieb mit Pyrit dauern. Es ist nicht unmöglich, daß ein gewisser Unterschied in dieser Beziehung wirklich besteht, namentlich (wie man annimmt) bei Anwendung von arsenhaltigen Kiesen; aber selbst dies ist nicht ganz gewiß, und auf alle Fälle ist der Unterschied in der Lebensdauer der Kammern zwischen Schwefel und Pyrit lange nicht so groß als man früher annahm, und kann bei der Calculation des Gestehungspreises der Säure nicht in Rechnung gezogen werden (vergl. sechstes Capitel).

Die quantitative Bestimmung von Schwefligsäure in Röstgasen.

Hierzu wurde bisher fast allgemein die Methode von Reich angewendet, bei der man das Gas durch ein gemessenes Volumen von Jodlösung, der etwas Stärkelösung zugesetzt ist, so lange durchsaugt, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist; aus dem Volumen des durchgesaugten Gases im Verhältniß zu der angewendeten (constanten) Jodmenge kann man den Procentgehalt an SO_2 berechnen. Die hierbei eintretende Reaction ist:



$$2J + SO_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Die Operation wird mit dem in Fig. 112 gezeigten Apparate ausgeführt. *A* ist eine weithalsige Flasche von 200 bis 300 ccm Inhalt, mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropfen (statt deren man natürlich auch eine dreihalsige Woulf'sche Flasche nehmen kann). Durch die eine Bohrung geht das Glasrohr *a*, das vermittelst des Kautschukschlauches *b* zur Verbindung mit der Gasquelle dient. In irgend eine passende Stelle des Gasrohres ist nämlich ein Loch gebohrt, in welches der Kautschukpfropf *c* genau paßt. Die zweite etwas weitere Durchbohrung ist mit dem kleinen Pfropf *d* verschlossen. Durch die dritte Bohrung geht das Knierohr *e*, welches mit dem entsprechenden Rohre *f* der etwa 2 bis 3 Liter haltenden Flasche *B* in Verbindung steht. Die letztere dient als Aspirator, indem das bis zu ihrem Boden reichende Glasrohr *g* sich in einen Kautschukschlauch *h* fortsetzt, der unten durch den Quetschhahn *i* abgeschlossen ist, und einmal gefüllt als Heber dient. Der Meßcylinder *C* ist am bequemsten ein 250 ccm-Cylinder.

Zur Vornahme einer Bestimmung von SO_2 in einer Gasmischung steckt man den Kork *c* in ein passendes Loch des Gasrohres Vorher hatte man schon das Gefäß *A* durch *d* etwa zur Hälfte und *B* fast ganz mit Wasser angefüllt. Zu dem Wasser in *A* setzt man ein wenig Stärkelösung und ein gewisses Quantum, gewöhnlich 10 ccm, von Zehntel-Normaljodlösung (12,7 g J im Liter). Nachdem man den Quetschhahn auf dem Kautschukschlauch *b* geschlossen hat, so

daß keine Luft in *A* eintreten kann, öffnet man den Hahn *i*, wodurch Wasser ausläuft, die Luft in *B* und *A* aber verdünnt wird, bis ihr Druck so weit unter den der atmosphärischen Luft herabgebracht ist, daß die in *B* vorhandene Wasser-

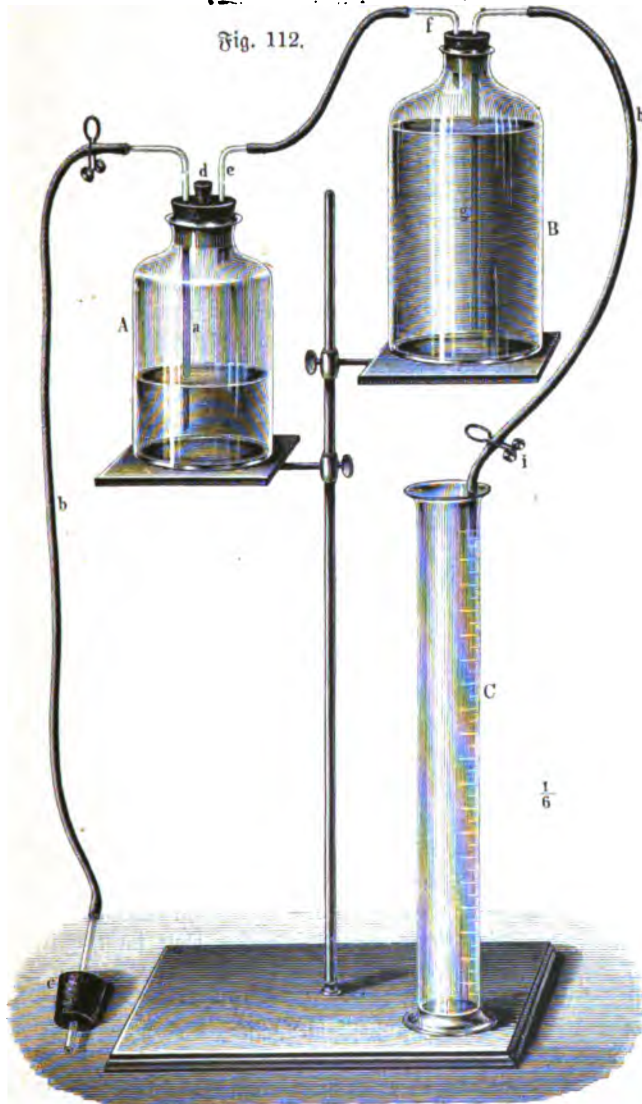


Fig. 112.

säule getragen wird; dann hört das Wasser zu fließen auf. Es ist sehr wichtig, sich durch diesen Versuch zu überzeugen, daß alles luftdicht schließt, denn wenn irgendwo Luft nach *A* oder *B* von außen eindringen könnte, so würde das Ausfließen des Wassers nicht aufhören.

Hat man sich von dem guten Verschlusse des Apparates überzeugt oder diesen, wo nöthig, hergestellt, so schließt man den Hahn *i*, öffnet den Hahn auf *b* und öffnet nun *i* so weit, daß das Wasser nur langsam ausfließt, und das Gasgemenge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald die beigemengte schweflige Säure in das Wasser gelangt, verwandelt sie das freie Jod in Jodwasserstoffsäure, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit entfärbt, was zuletzt sehr schnell vor sich geht und sehr genau beobachtet werden kann. Man verschließt, sowie die Entfärbung eintritt, den Hahn *i*. Durch diese vorläufige Operation erreicht man eine Füllung der ganzen Zuleitungsröhre mit dem zu untersuchenden Gas, so daß man bei dem nachherigen Meßversuche keine fremde Beimischung desselben zu fürchten hat.

Man öffnet bei *d* und giebt ein gemessenes Volumen Jodlösung (*n* ccm) in das Gefäß *A*, wodurch selbstverständlich wieder eine blaue Färbung eintritt. Nachdem man *d* verschlossen hat, öffnet man vorsichtig *i* und läßt so viel Wasser ausfließen, bis die Flüssigkeit in der Röhre *a*, die daselbst beim Oeffnen von *d* wieder zum Niveau der äußeren gestiegen war, bis an die Spitze der Röhre herabgedrückt wird, um erst das in *A* enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei dem man nachher beobachtet; dann schließt man schnell *i*, gießt alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Meßgefäß *C* unter. Hierauf öffnet man *i* und saugt langsam durch das ausfließende Wasser so lange Gas durch *A*, bis wieder Entfärbung eintritt, worauf man den Hahn *i* schließt und das Volumen des ausgelaufenen Wassers in dem Meßcylinder abliest. Es seien *m* ccm.

Bei dieser Operation entweicht keine unabsorbirte SO_2, wenn man die Flasche *A* fortwährend schüttelt; man thut dies am besten mit einer Hand, während man den Quetschhahn *i* mit der anderen öffnet und ihn in demselben Augenblicke wieder gehen läßt, also zuschließt, wo die Farbe fast ganz verschwunden ist, was dann bei weiterem Schütteln vollständig zu geschehen pflegt.

Nach Cl. Winkler ist es räthlich, der Jodlösung etwas Natriumbicarbonat zuzusetzen, um die Absorption zu befördern.

Will man einen neuen Versuch machen, so kann man ohne weitere Aenderung wieder eine Menge frische Jodlösung eingeben und sogleich wieder beginnen. Hat man das aber einige Male wiederholt, so bemerkt man, daß die entfärbte Flüssigkeit in *A* sich nach einiger Zeit von selbst wieder blau färbt, weil alsdann ihr Gehalt an Jodwasserstoffsäure so groß geworden ist, daß diese sich beim Stehen von selbst zersetzt und Jod frei werden läßt. Man muß dann die Flüssigkeit von *A* ausgießen und dieses mit frischem Wasser, dem man etwas Stärke zugesetzt hat, füllen.

Ein solcher Versuch kann, wenn das zu untersuchende Gas reich an schwefliger Säure ist, in wenigen Minuten beendigt sein.

Zur Berechnung dient Folgendes:

Die *n* ccm Jodlösung zeigen durch ihre Entfärbung

$$0{,}0032\ .\ n\,g = 3{,}2\ .\ n\,mg$$

schweflige Säure an. — Diese haben bei 760 mm Barometerstand und 0° Temperatur ein Volumen von 1,114 . n ccm. Ist der Barometerstand b mm und die Temperatur t° C., die Wasserhöhe $h\,i$ beim Schlusse des Versuches aber $= h$ mm, so ist das Volumen von 0,0032 . n g schwefliger Säure

$$1{,}114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13{,}6}} \cdot (1 + 0{,}003665 \cdot t) \text{ ccm.}$$

Da das ausgelaufene Wasser, also auch das durch A gesaugte Gas, m ccm beträgt, so war das Volumen des ausgesaugten Gasgemenges vor der Absorption der darin enthaltenen schwefligen Säure

$$m + 1{,}114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13{,}6}} \cdot (1 + 0{,}003665 \cdot t) \text{ ccm}$$

und der Volumprocentgehalt dieses Gasgemenges an schwefliger Säure

$$\frac{100 \cdot 1{,}114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13{,}6}} (1 + 0{,}003665 \cdot t)}{m + 1{,}114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13{,}6}} (1 + 0{,}003665 \cdot t)}$$

In vielen Fällen wird die Correction wegen des Barometer- und Thermometerstandes nicht erforderlich sein, und die Formel ist dann einfach

$$\frac{111{,}4 \,.\, n}{m + 1{,}114 \,.\, n} \text{ Vol.-Proc.}$$

schwefliger Säure. Ist der Gehalt des Gasgemenges an schwefliger Säure sehr gering, also m sehr groß im Verhältniß zu n, so kann man auch

$$\frac{111{,}4 \,.\, n}{m} \text{ setzen.}$$

Wenn man von einer Zehntel-Normaljodlösung (= 12,7 g pro Liter) je 10 ccm in die Flasche A gegeben hat, so wird diese Menge nach der oben gegebenen Formel = 0,032 g oder 11,14 ccm schwefliger Säure bei 0° und 760 mm entsprechen, und man braucht nur diese Zahl mit 100 zu multipliciren und durch die Zahl der in dem Meßcylinder C angesammelten Cubicentimeter Wasser + 11 zu dividiren, um den Procentgehalt des Gases an schwefliger Säure zu finden. Auf Barometerstand und Temperatur ist dabei freilich keine Rücksicht genommen. Folgende Tabelle wird diese Rechnung ersparen. Bei Anwendung von 10 ccm einer Zehntel-Normaljodlösung (= 0,127 g J = 0,032 g SO_2) wird angezeigt durch die folgende Anzahl von Cubikcentimetern Wasser im Meßcylinder:

Cubikcentimeter	Volumprocent SO_2 im Gase	Cubikcentimeter	Volumprocent SO_2 im Gase
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Selbst wenn man das zur Untersuchung dienende Gas an einem Punkte entnimmt, wo es schon mit Salpetergasen gemischt ist, wird dies noch keinen für praktische Zwecke wesentlichen Einfluß auf die Analyse ausüben. Wir haben schon oben gesehen, daß im gewöhnlichen Betrieb für 100 Thle. schweflige Säure nur 1,85 NHO_3 oder deren Aequivalent als N_2O_3 oder NO_2 in den Gasen vorhanden ist. Bekanntlich wirkt in so verdünnten wässerigen Lösungen, wie sie hier in Betracht kommen, die Salpetersäure fast gar nicht oxydirend auf die schweflige Säure ein, mehr schon die salpetrige und Untersalpetersäure; wenn wir aber auch annehmen wollen, es entstände nur Untersalpetersäure (eine entschieden viel zu weit gegriffene Annahme), so könnte dadurch höchstens ihr Aequivalent an schwefliger Säure oxydirt werden nach der Formel



$$NO_2 + H_2O + SO_2 = SO_4H_2 + NO.$$

46 NO_2 oxydiren also 64 SO_2 oder 1,35 NO_2 (das Aequivalent von 1,85 NHO_3) nur 1,88 SO_2; in anderen Worten, im schlimmsten (in der Praxis aber nie vorkommenden) Falle können von je 100 Thln. schwefliger Säure 1,88 Thle. durch die mitgerissenen Stickstoffsäuren, statt durch das Jod, oxydirt werden. Selbst dieser Maximalfehler würde z. B. bei 10 Vol.-Proc. nur 0,188 zu wenig ergeben; aber dies ist sicher viel zu hoch gerechnet. Bei salpetriger Säure z. B. würde der Betrag des Fehlers nur die Hälfte betragen. Etwas größer wird der Fehler natürlich, wenn man die Gasprobe nicht, wie es am besten ist, vor dem Eintritt in den Gloverthurm, sondern erst später entnimmt, wo die salpetrigen Gase aus der nitrosen Thurmsäure ihm schon beigemengt sind. Wenn man freilich mit einem Gase zu thun hat, welches nur sehr wenig schweflige Säure und daneben Stickstoffsäuren enthält (also z. B. Austrittsgase aus dem Kammersystem), so ist die Reich'sche Probe nicht mehr anwendbar, weil sich die Jodstärke immer wieder zurückbildet.

Lunge's Methode zur Bestimmung der Gesammtsäuren in Röstgasen. Diese Methode ist eine Uebertragung der Reich'schen Probe, welche nur die Schwefligsäure bestimmt und das gewiß wichtige Schwefeltrioxyd ausläßt (vergl. S. 289 ff.), auf die Bestimmung der Gesammtsäuren im Röstgase. Man kann dies natürlich nach der späterhin (siebentes Capitel) für die Analyse der Endgase zu beschreibenden Methode ausführen, was freilich einen verhältnißmäßig großen Apparat und längere Zeit erfordert, oder auch mit irgend einer der Modificationen von Gasbüretten, dem Orsat-Apparat u. dergl. Doch ist letzteres nicht

zu empfehlen, weil Wasser als Sperrflüssigkeit bei Abmessung des Gases natürlich vollständig ausgeschlossen ist und auch Mineralöle nach den Erfahrungen des Verfassers bei SO_2 und SO_3 noch erhebliche Irrthümer verursachen können. Dies fällt weg, wenn man bei Reich's Princip bleibt, das Röstgas zuerst mit der Absorptionsflüssigkeit zusammenzubringen und nur das rückständige, vom Wasser nicht mehr veränderliche Volumen über Wasser aufzufangen, wobei zugleich das letztere Volumen die Daten für die Analyse selbst giebt. Als Absorptionsflüssigkeit ist hier eine alkalische Flüssigkeit, etwa Zehntel-Normalnatronlauge, von selbst gegeben. Als Indicator für deren Sättigung mit Säuren ist in diesem Falle nur Phenolphtaleïn brauchbar, denn nur dieses übt auf Schwefligsäure und Schwefelsäure genau denselben Einfluß aus, während bei Methylorange die Neutralität für SO_2 schon bei Bildung des sauren Sulfits, $NaHSO_3$, eintritt, und Lackmus überhaupt ganz unsichere Resultate giebt (S. 96). Der Verfasser hat sich überzeugt (Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 563), daß diese Methode genügend genaue und durchaus brauchbare Resultate giebt, und sie wird an einigen Orten schon regelmäßig ausgeübt. Man nimmt 10 ccm einer Zehntel-Normalnatronlösung, färbt sie mit Phenolphtaleïn roth und verdünnt auf 100 bis 200 ccm. Das Gas wird langsam durchgesaugt, wie bei Reich's Probe, wobei man fortwährend schüttelt; besonders gegen das Ende muß man jedesmal, nachdem man einige Cubikcentimeter Gas durchgesaugt hat, etwa eine halbe Minute schütteln, und die Farbe der Flüssigkeit auf einer weißen Unterlage beobachten, um sich zu überzeugen, ob völlige Entfärbung eingetreten ist. Besser als mit dem eigentlichen Reich'schen Apparat arbeitet man mit einer Flasche, Fig. 113, deren Gaseinführungsrohr am Ende geschlossen und das unter dem Flüssigkeitsspiegel mit vielen kleinen Löchern durchbohrt ist, so daß das Gas nicht in einer großen Blase, sondern in vielen kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit streicht. Die Berechnung wird genau wie bei Reich's Probe gemacht, indem man alle Säuren als SO_2 rechnet, wobei stets erheblich mehr als beim Durchsaugen durch Jodlösung herauskommt, eben wegen der Gegenwart von SO_3. Die Gewichtsanalyse (Bestimmung als Bariumsulfat) zeigt, daß die Ergebnisse genau sind, und eine solche ist also für die gewöhnlichen Fabrikproben unnöthig. Selbstredend werden auch hier die Ergebnisse erheblich zu niedrig ausfallen, wenn man das im Aspirator angezeigte Volumen nicht auf 0^0 und 760 mm corrigirt; doch ist dies weniger wichtig, wenn der Apparat immer an demselben Orte bei ungefähr gleichbleibender Temperatur steht, und es sich nur um vergleichende Betriebscontrolle handelt. Natürlich kann man SO_2 neben SO_3 bestimmen, wenn man einmal die Reich'sche, und gleichzeitig oder gleich darauf die eben beschriebene Probe macht.

Fig. 113.



Es muß übrigens darauf aufmerksam gemacht werden, daß schon früher Vorschläge gemacht worden sind, den bei der Reich'schen Probe gemachten Fehler zu vermeiden. So hat Ferd. Fischer (Dingl. polyt. Journ. 258, 28; vergl. S. 291) vorgeschlagen, die Gesammtsäuren des Röstgases dadurch zu bestimmen, daß man das Gas in einem mit Mineralöl gefüllten Orsat-Apparat auffängt, die Säuren durch Kalilauge absorbirt und die Volumenverminderung beobachtet. A. Frank (Papierzeitung 1887, Nr. 60) wendet zuerst die Reich'sche Probe an und titrirt dann die Flüssigkeit mit einem Zehntel-Normalnatron aus; der Betrag des letzteren, welcher über die verwendete Jodmenge hinaus gebraucht wird, zeigt die Menge des neben SO_2 vorhandenen SO_3 an.

Bestimmung des Sauerstoffs in Röst- und Kammergasen.

Diese Bestimmung wird zwar nur ausnahmsweise, neuerdings häufiger als früher, in Röstgasen gemacht, aber um so häufiger in dem aus dem Bleikammersystem austretenden Gase, und sie soll des Zusammenhanges wegen gleich hier beschrieben werden. Natürlich muß ein in Fabriken regelmäßig anzuwendendes Verfahren leicht, in kurzer Zeit und mit wenigen Apparaten auszuführen sein.

Von den früher angewendeten Absorptionsmitteln für Sauerstoff sind mehrere so gut wie ganz außer Gebrauch gekommen, wie Stickoxyd, das zuerst von Priestley, dann noch von Scheurer-Kestner (Compt. rend. 68, 608), übrigens neuerdings auch von Wanklyn verwendet wurde, aber ganz unzuverlässig ist (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 78); Eisenoxydulhydrat (Vogt, Dingl. polyt. Journ. 210, 103) u. a. m., ammoniakalisches oder salzsaures Kupferchlorür sind ganz gut anwendbar, aber doch nicht so günstig wie Pyrogallol und Phosphor, zwischen welchen beiden die Wahl nur schwanken kann.

Das gewöhnliche Absorptionsmittel für Sauerstoff ist die alkalische Lösung von Pyrogallussäure, welche schon 1820 von Chevreul dazu vorgeschlagen, aber erst beinahe 20 Jahre später von Liebig praktisch angewendet worden ist. Zwar hat Calvert behauptet (Proceedings Manchester Lit. and Phil. Society 1863, p. 184), daß bei der Einwirkung von Kaliumpyrogallol auf Sauerstoff Kohlenoxyd entstehe, also dieses Reagens kein zuverlässiges sei; aber er experimentirte mit reinem Sauerstoff, während Poleck gefunden hat (Ztschr. f. analyt. Chem. 1869, S. 451), daß eine CO-Bildung bei Gasgemischen mit circa 20 Volumprocenten Sauerstoff nicht eintritt. Man kann diese Methode mit der Winkler'schen Gasbürette oder dem Orsat'schen Apparate ausführen, oder auch mit dem von Max Liebig construirten Apparate (Dingl. polyt. Journ. 207, S. 37; Wagner's Jahresber. f. 1873, 19, 239), welcher ein außerordentlich rasches Arbeiten (eine Bestimmung in drei Minuten) ermöglicht. Der Apparat (welcher von Dr. Geißler in Bonn angefertigt wird) läßt sich bei Anwendung anderer Absorptionsmittel auch für andere Gase benutzen, z. B. mit Kalilauge gefüllt für Kohlensäure. Er arbeitet schneller, als die Winkler'sche Gasbürette, erlaubt aber nicht, wie diese, eine vollständige Analyse eines Gases mit derselben Probe anzustellen. Für diesen Zweck hat allerdings Liebig einen

zweiten Apparat erdacht, in Bezug auf welchen jedoch auf die Quelle (Dingl. polyt. Journ. **207**, 44) verwiesen werden muß.

Es ist öfters vorgeschlagen worden, das Gas von etwa vorhandener schwefliger Säure oder Oxyden des Stickstoffs, welche (außer N_2O) ebenfalls von dem alkalischen Pyrogallol absorbirt werden würden, durch längeres Zusammenbringen mit einer Lösung von Kaliumbichromat über Quecksilber, oder wenigstens durch Behandlung mit Wasser zu reinigen; aber der durch diese sauren Gase verursachte Fehler ist bei der Untersuchung der das Bleikammersystem verlassenden Gase zu gering, als daß es für den Fabrikgebrauch irgend nöthig wäre, ihn zu berücksichtigen (vergl. Bode, Dingl. polyt. Journ. **208**, 222).

Man stellt das Reagens gewöhnlich durch Auflösung von 25 g Kalihydrat und 10 g Pyrogallol in 400 ccm Wasser her. Ein Uebelstand desselben ist der, daß die Lösung sich allmählich verdickt und lange vorher unbrauchbar wird, ehe alles Pyrogallol wirklich verbraucht ist; es wird dadurch etwas unbequem und kostspielig.

Phosphor, eines der ältesten Absorptionsmittel für Sauerstoff, ist wieder sehr allgemein in Gebrauch gekommen, seitdem die Art seiner Anwendung gehörig studirt worden ist, und seitdem er auch im Handel in sehr dünnen Stangen erhältlich ist, welche eine große Absorptionsoberfläche bieten. Natürlich muß man ihn mit Wasser bedeckt halten und nur bei der Arbeit selbst dem zu analysirenden Gase aussetzen. Er wirkt nur bei Temperaturen von 16° an, am besten etwas darüber. Diese Bedingung muß durchaus erfüllt werden, was aber auch im Winter leicht möglich ist, wenn man den Apparat an einem warmen Orte (bei den Kammern) aufbewahrt. Die Wirkung des Phosphors auf Sauerstoff wird allerdings durch Dämpfe von gewissen organischen Substanzen gestört, aber solche kommen im Kammergas nicht vor. Uebrigens werden doch die Gase, sowohl für das Pyrogallol als für den Phosphor, oft durch Waschen mit Kalilauge u. dergl. von Säuren befreit, was man aber meist ohne großen Fehler unterlassen kann. Die Wirkung des Phosphors auf den Sauerstoff giebt sich sofort durch Bildung eines weißen Nebels zu erkennen; man muß einige Minuten warten, bis dieser Nebel verschwunden ist, um sicher zu gehen, daß die Absorption des Sauerstoffs beendigt ist. Ein einmal mit Phosphorstängelchen beschickter Apparat reicht für viele Hunderte von Analysen aus; doch sollte der Phosphor durch Umwickelung des Gefäßes mit schwarzem Papier und dergl. vor der Einwirkung des Tageslichtes geschützt werden, weil sonst unwirksamer rother Phosphor entsteht.

Die Anwendung beider Reagentien kann in einem Orsat'schen oder einem Liebig'schen Apparate (S. 302), einer Winkler'schen, Hempel'schen oder Bunte'schen Bürette oder jedem ähnlichen Apparate geschehen; vergl. darüber besonders Cl. Winkler's technisch-chemische Gasanalyse und den Artikel von Max Liebig in Post's chemisch-technischer Analyse, 2. Aufl., **1**, 700 ff. Von Lindemann ist ein speciell für Phosphor dienlicher Apparat construirt worden.

Sehr anzurathen ist es, statt einzelner Proben des Austrittsgases, oder neben denselben, eine Durchschnittsprobe für einen längeren Zeitraum, z. B. 24 Stunden, in der Art zu sammeln, daß man durch einen großen Aspirator mit sehr geringer Hahnöffnung ein gewisses Quantum, z. B. 50 Liter, während

der 24 Stunden absaugt. Wegen der Langsamkeit des Absaugens wird die in dem Aspirator über dem Wasser stehende Luft sich fast vollständig durchmischen, und man kann dann durch Entnahme einer beliebigen Gasprobe aus dem Aspirator mit ziemlicher Sicherheit auf den Durchschnittsgehalt der Austrittsgase an Sauerstoff schließen. Wir werden diesen Gegenstand im siebenten Capitel bei der Untersuchung der Kammeraustrittsgase näher berücksichtigen.

Bestimmung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs in Gasgemengen.

Das Röstgas kann obige Säuren enthalten, wenn man den Salpeter gleich in oder direct hinter den Kiesöfen zersetzt, wie in England üblich. Man bestimmt jedoch nur selten die Stickstoffoxyde und Säuren im Röstgas, und nicht einmal häufig im Kammergas; man kann sich letzteres ersparen, weil die Farbe des Kammergases auf der einen Seite und die Untersuchung der Tropfsäuren auf der anderen Seite (vergl. siebentes Capitel) genügende Handhaben für die Führung des Processes geben.

Bei guter Betriebsaufsicht werden jedoch die Austrittsgase regelmäßig untersucht, und zwar nicht nur auf ihren Gesammtgehalt an Säuren, sondern auch auf denjenigen an Stickstoffsäuren. Man kann dies nach den 1878 von dem englischen Sodafabrikantenverein niedergelegten Regeln thun, die wir im siebenten Capitel wiedergeben werden. Stickoxyd ist dabei nicht mit eingeschlossen; doch werden wir sehen, daß sich dies leicht mitbestimmen läßt. An dieser Stelle geben wir nur einen kurzen Abriß der von Lunge und Naef in ihren ausführlichen Untersuchungen über den Bleikammerproceß (Chem. Ind. 1884, S. 5) angewendeten Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoffoxyden und Schwefeldioxyd. Man theilt den von den Kammern abzusaugenden Gasstrom durch ein Schenkelrohr in zwei Zweige, welche mit besonderen Reihen von Absorptionsröhren in Verbindung stehen. Ein Zweig geht durch drei U-Röhren mit concentrirter Schwefelsäure, welche N_2O_3 und N_2O_4 zurückhält und ein viertes U-Rohr mit angesäuertem Chamäleon (zur Absorption von NO). Der andere Zweig des Schenkelrohres führt zuerst in ein langes, mit Baumwolle oder Glaswolle gefülltes Rohr, wo mechanisch übergerissene Schwefelsäuretröpfchen zurückgehalten werden, und dann in zwei U-Röhren mit reiner Natronlauge, zur Bestimmung der SO_2. Am Ende jeder Reihe von U-Röhren befindet sich ein Aspirator, bestehend aus einer Zwanzigliterflasche, eingetheilt in einzelne Liter, verbunden durch einen Bodenhahn oder mit Hahn versehenen Heber mit einer anderen Flasche von gleicher Größe, so daß man die Menge des durch jede der beiden Reihen von Absorptionsapparaten abgesaugten Gases messen kann. Das im Aspirator zurückbleibende Gas wird auf einen Gehalt an Sauerstoff untersucht; Stickstoff ergiebt sich aus dem Unterschiede. Das Schwefeldioxyd findet man durch Oxydation der Natronlauge mit Bromwasser und Niederschlagung der Schwefelsäure mit Chlorbarium. In der Schwefelsäure werden Stickstofftrioxyd und Tetroxyd in der im dritten Capitel (S. 163 und 168) beschriebenen Weise bestimmt, indem man sie sowohl

mit Chamäleon titrirt, als auch im Nitrometer analysirt. Das mit Chamäleon gefüllte Absorptionsrohr soll das Stickoxyd zurückhalten, welches man dadurch bestimmt, daß man titrirte Ferrosulfatlösung zusetzt und mit Chamäleon zurücktitrirt. Für Gase, welche sehr viel SO_2 enthalten, läßt sich diese Methode nicht anwenden; man muß dann darauf Verzicht leisten, das N_2O_3 und N_2O_4 gesondert zu bestimmen, und muß nach den im siebenten Capitel für Analyse der Austrittsgase beschriebenen Methoden arbeiten.

Wir sehen absichtlich davon ab, Methoden zur Bestimmung von Stickoxydul in Gasgemischen zu geben, da alle bisher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden völlig unbrauchbar zur Bestimmung oder auch nur zur Nachweisung der kleinen Mengen von N_2O sind, die im Kammerproceß möglicherweise neben so vielen anderen Gasen vorkommen können.

Sechstes Capitel.

Die Construction der Bleikammern.

Im historischen Theile ist es schon erörtert worden, in welchen Stadien sich die Construction desjenigen Apparates herausgebildet hat, in welchem heutzutage sämmtliche Schwefelsäure des Handels, mit Ausnahme des rauchenden Vitriolöls, erzeugt wird, nämlich der Bleikammer. Es ist dem Leser schon bekannt, daß die Schwefelsäure in der Art gebildet wird, daß der Luftsauerstoff durch Vermittelung von Stickstoffsäuren auf die schweflige Säure, mit Einbeziehung der Atome des Wassermolecüls, übertragen wird:



$$SO_2 + O + H_2O = SO_4H_2.$$

Sämmtliche hier in Betracht kommende Körper, mit Ausnahme des Endproductes, sind entweder gasförmig, oder sie werden, wie das Wasser, im dampfförmigen Zustande angewendet, können also für unsere Zwecke sämmtlich als Gase angesehen werden. Ferner braucht die Reaction eine gewisse Zeit, indem die als Sauerstoffüberträger dienenden Stickstoffoxyde sich oftmals reduciren und wieder oxydiren müssen, und die Gase und Flüssigkeiten nur allmälig in so innige Mischung mit einander gerathen, daß sie wirklich in Reaction treten können. Es muß also ein Raum vorhanden sein, welcher großen Quantitäten von Gas gestattet, längere Zeit darin zu verweilen. Man denke daran, daß nach der oben S. 279 und 285 gegebenen Berechnung für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels, wenn es Rohschwefel war, 6199 Liter, und wenn es Schwefelkies war,

8145 Liter Gas, auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck reducirt, in Reaction treten müssen, und diese Zahlen werden durch die höhere Temperatur, den Wasserdampf &c. noch ganz erheblich vergrößert. Es müssen also ganz bedeutende Räumlichkeiten hergestellt werden, um diese großen Gasmengen zu beherbergen. Da man es nun aber mit den stärksten Säuren, sowohl in gasförmiger als flüssiger Form, zu thun hat, so kommen die meisten sonst zum Bau von Apparaten gebrauchten Materialien als unmöglich außer Betracht, und da von den wenigen tauglichen das Glas, Porcellan und andere durch die erforderliche Größe der Apparate ausgeschlossen sind, so bleibt in der That nur ein Material übrig, welches billig und zugleich tauglich genug zu dem Zwecke ist, nämlich das Blei. Die Nachtheile dieses Metalles: seine große Schwere, seine Weichheit und geringe Festigkeit, seine Leichtschmelzbarkeit, sein verhältnißmäßig immer noch hoher Preis, müssen zurückstehen vor den Vortheilen für diesen Zweck, welche unter den unedlen Metallen kein einziges mit ihm theilt. Diese sind: große chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber den sauren Gasen und der am Boden sich ansammelnden flüssigen Säure; seine Dehnbarkeit, welche es erlaubt, es in großen Tafeln zu walzen, seine außerordentliche Biegsamkeit und Zähigkeit, durch deren Hülfe man ihm leicht alle möglichen Formen geben kann, und schließlich gerade seine Leichtschmelzbarkeit, welche es erlaubt, die Ränder zweier Tafeln durch Zusammenschmelzen mit einem Bleistreifen so vollständig zu vereinigen, daß sie für alle praktischen Zwecke ein Ganzes bilden, und es daher möglich ist, Gefäße von beliebig großen Dimensionen und beliebiger Form herzustellen, wenn man nur dafür sorgt, daß die Wände des Gefäßes von außen unterstützt werden, und nicht durch ihr eigenes Gewicht zusammensinken können.

Einen ganz besonderen Vortheil gewährt die Anwendung des Bleies dadurch, daß man selbst nach einer Reihe von Jahren, wenn die Kammern vollständig unbrauchbar geworden sind, den größeren Theil ihres Werthes durch Umschmelzen des Materials wiedererhalten kann; selbst der bleihaltige Schlamm kann noch zugute gemacht werden.

Versuche, die Schwefelsäurekammern aus anderen Materialien als Blei herzustellen, sind völlig fehlgeschlagen. Dahin gehören die Vorschläge von Leyland & Deacon (Patente vom 10. Sept. und 2. Dec. 1853; Wagner's Jahresber. 1855, S. 48), sie aus hartgebrannten Thonsteinen, Schiefer, Sandstein, Basalt &c., mit einer Mischung von geschmolzenem Schwefel und Kiessand als Mörtel, zu bauen. Vulcanisirter Kautschuk oder Guttapercha sind ebenso wenig verwendbar; Krafft hat gefunden (Wagner's Jahresber. 1859, S. 137), daß in einer Schwefelsäurekammer Guttapercha über sechsmal mehr als Blei dem Gewichte nach, und beinahe $1^1/_2$ mal mehr der Oberfläche nach verliert. Uebrigens wäre Guttapercha schon darum untauglich, weil es bei der Kammertemperatur schon erweicht und dann von den Gasen gewiß viel schneller angegriffen wird. Simon's Zeiodelit (Dingl. polyt. Journ. 155, 100), ein Gemenge von 19 Schwefel mit 42 Glaspulver, in halbzölligen Tafeln anzuwenden, ist sicher nie praktisch für diesen Zweck probirt worden. Ebenso wenig Glastafeln (Wilson) u. dergl., die man auch vorgeschlagen hat.

Wir wenden uns also zunächst zur Beschreibung des Baues der Bleikammern.

Die Kammern werden immer in einiger Höhe über dem Boden angebracht; man findet sie wohl jetzt nirgends mehr auf der Hüttensohle selbst oder auf so niedrigen Fundamenten ruhend, daß man nicht mindestens unter ihnen herumgehen könnte; fast immer aber sind sie bedeutend höher angebracht, als für den eben erwähnten Zweck an sich nöthig wäre. Der erste Zweck davon ist freilich nur der, daß man sich immer davon überzeugen könne, ob die Kammern dicht halten; wenn ihr Boden nicht ganz leicht zugänglich ist, so kann es vorkommen, daß sehr große Mengen von Schwefelsäure in den Erdboden einsickern, ehe man etwas davon gewahr wird, und dies bedeutet nicht allein einen Verlust von Schwefelsäure, sondern, was noch schlimmer ist, die Fundamente werden dadurch untergraben und zerstört, und das ganze Gebäude kann plötzlich zusammenstürzen. Die Kosten für die höhere Fundamentirung der Kammern auf Pfeilern u. dergl. sind ja nicht verloren, denn man gewinnt dann den ganzen Raum unter ihnen entweder als Magazin, welches im Winter durch die Kammern immer auf einer mäßig hohen Temperatur erhalten wird, oder kann ihn sogar, wenn man Höhe genug hat, zum Aufstellen der Kiesöfen u. dergl. benutzen. Bei Newcastle (und gewiß auch anderswo) giebt es mehrere Fabriken, welche wegen Raummangels sogar Sulfatöfen, Sodaöfen u. s. f. unter den Kammern angelegt haben; diese stehen dann freilich, damit ihr Bodengebälk nicht durch die strahlende Wärme der Schmelzöfen Schaden leidet, 9 bis 11 m hoch über dem Boden; wenn nur die Kiesöfen, welche nicht so heiß werden, darunter stehen, kommt man mit 5 bis 6 m aus; für Lagerzwecke allein genügen schon 3 m Pfeilerhöhe.

Wie auch immer die Kammern gebaut sein mögen, so muß man sich zunächst davon überzeugen, daß das Erdreich ein gutes Fundament abgiebt; denn wenn sich der Baugrund an einer Stelle mehr als nach der anderen senkt, so muß die Kammer aus dem Loth und ihr Boden aus der Wage kommen, was bei der Füllung des Bodens mit Säure und der Instabilität der Kammerwände große Unannehmlichkeiten zur Folge hat. Kiesiger oder steiniger Baugrund ist der beste, nächstdem sandiger oder thoniger; ein mergeliger oder kalkiger Baugrund sind schlecht, weil denn doch durch Zufall Säure verschüttet werden kann, welche ihn angreift, und selbst bei manchen Lehmsorten ist dies schon bedenklich. Man muß sich in solchen Fällen dadurch helfen, daß man den ganzen Boden unterhalb der Kammern asphaltirt, um ihn zu schützen.

Die Pfeiler, auf welche die Kammer zu stehen kommt, müssen selbstredend bis auf den „gewachsenen" Boden herabreichen, wie bei gewöhnlichen größeren Hochbauten. Ist dieser zu tief unter Ackerkrume, Schutt u. dergl. vorhanden, so daß es zu kostspielig sein würde, bis zu der Tiefe, wo man ihn findet, auszuschachten und aufzumauern, so muß man nach bekannten baulichen Regeln Pfähle einschlagen und auf diesen bauen.

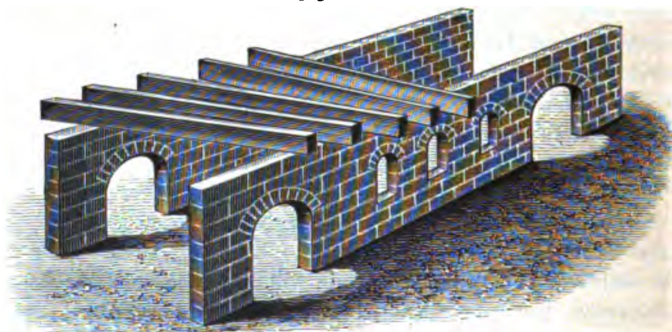
Die Pfeiler selbst können aus Mauerwerk, Stein, Gußeisen oder Holz bestehen. Bisweilen findet man statt einzelner Pfeiler ganze Mauern, nämlich zwei Längsmauern, welche durch Querschwellen verbunden sind, und welche

durch Fenster, Thüren ꝛc. unterbrochen sein können, wie es die Skizze in Fig. 114 zeigt.

Solche Längsmauern erfordern viel Material, und machen den Raum unter den Kammern dunkel, trotz der Fenster. Sie sind nur zweckmäßig, wo man die Kammern ungewöhnlich hoch anlegt, um Oefen darunter anzubringen, und wo man Pfeiler nicht für stark genug für die große Höhe hält. Bis 8 m wenigstens wird man Pfeiler (gußeiserne) vorziehen.

Die Pfeiler sind am billigsten, wenn sie aus Holz oder Ziegeln hergestellt sind; viel seltener finden sie sich aus Steinen gemauert; dagegen bestehen sie um so häufiger aus dem zwar theureren, aber viel dauerhafteren und solideren Gußeisen. Wenn man sie aus Holz macht, so muß man dazu gute Stämme oder kantig behauenes Holz von mindestens 0,25, besser 0,30 m Seite nehmen. Man wendet fast immer Nadelholz an, meist Kiefernholz; doch ist das amerikanische Fichtenholz (Pechtannenholz, Pitch-pine) oder das gelbe Fichtenholz (yellow-pine), wie sie beim Schiffsbau angewendet werden, trotz des höheren Preises wegen der viel größeren

Fig. 114.



Dauerhaftigkeit dem Kiefernholze vorzuziehen. Dies gilt übrigens nicht nur von den Fundamentpfeilern, sondern noch viel mehr von dem Gerüst der Kammer selbst; aber es dürften diese Holzarten im Inneren continentaler Länder theils zu schwer erhältlich, theils zu theuer sein. Je nach der Höhe der Pfeiler und dem darauf liegenden Gewichte (welches man = 24 kg pro Quadratmeter Grundfläche für die Kammersäure in einer vollen Kammer und = 30 kg für das Gesammtgewicht von Blei, Holz und Säure anschlagen kann) muß ihre Dicke, ihr Abstand und ihre Verstrebung verschieden sein; aber wenn man als Durchschnittsdimension eine Höhe von 3 bis 4 m rechnet (höher wird man hölzerne Pfeiler nicht leicht machen), so werden sie nicht weiter als 3 bis höchstens 3,8 m von Centrum zu Centrum von einander abstehen dürfen. Jedenfalls sind sie auf einer steinernen Schwelle fundamentirt, welche aus dem Boden herausragen sollte, damit keine Feuchtigkeit und noch weniger Säure an das untere Ende des Pfostens kommen kann; der Fundamentstein hat oben eine Aushöhlung von 15 bis 25 mm Tiefe, in welche der Fuß des Pfostens genau einpaßt und davon festgehalten wird; zuerst gießt man aber ein wenig Theer hinein. Die hölzernen Pfosten dauern nicht unbegrenzt lange, sind nicht vollkommen zuverlässig, und

wohl nur selten noch, wenigstens als Hauptpfeiler, in größeren und neueren Fabriken zu finden, außer wo das Holz sehr billig ist.

Oefter findet man gemauerte Pfeiler. Auch diese macht man nicht gern über 4 m Höhe, obwohl sie bis 5 m vorkommen; man giebt ihnen mindestens 0,45, besser 0,60 m im Quadrat. Sie werden aus gewöhnlichen Mauerziegeln, am besten mit sehr kalkarmem Mörtel, gemacht. Man kann sich den letzteren, wenn man eine Kollermühle zum Mahlen von Kreide, Pyrit oder dergleichen hat, äußerst billig und von ganz außerordentlicher Güte in folgender Weise bereiten: Man mahlt eine Tonne Sodaauslaugungsrückstände und zwei Tonnen Steinkohlenasche von den Oefen weg (dem Volumen nach ein Theil Sodarückstände auf drei Theile Asche) mit 6 bis 8 Centner Kalkhydrat und hinreichend viel Wasser so lange zusammen, bis das Ganze eine gleichmäßige zähe Masse von der Consistenz des Glaserkittes geworden ist. Dazu wird etwa eine Stunde erforderlich sein. Als „Kalkhydrat“ kann man, wenn man will, gewöhnlichen, zu Pulver gelöschten Kalk nehmen; in den chemischen Fabriken aber ist es viel billiger und ebenso gut, die Knollen zu nehmen, welche beim Sieben des Kalkhydrats für Chlorkalk u. dergl. im Siebe zurückbleiben, und welche fast gar keinen Werth haben. Dieser Mörtel, welcher ohne weitere Vermischung mit Sand gebraucht wird, kann einige Tage aufbewahrt werden, und giebt beim Mauern eine sehr schnell „anziehende“ Verbindung, welche nach Kurzem schon härter als die Ziegel selbst geworden ist, und sich in vielen Beziehungen als ein vorzüglicher Cement ausweist, namentlich aber auch den Säuren gegenüber einigen Widerstand leistet, was bekanntlich Kalkmörtel nicht thut. Man erhält auf diese Weise aus sonst werthlosen, und sogar für ihre Fortschaffung Kosten verursachenden Materialien einen Mörtel von viel höherem Werthe als Kalkmörtel, den man selbstredend nicht allein für den eben berührten, sondern für alle beliebigen Zwecke anwenden kann, wo man sonst Kalkmörtel gebraucht haben würde, mit dem einzigen Nachtheile, daß die Fugen schwarzgrau anstatt weiß aussehen, aber mit dem außerordentlichen Vortheile, daß der Mörtel in kürzester Zeit Steinhärte annimmt. Augenscheinlich spielt dabei der im Sodarückstande enthaltene Gyps dieselbe Rolle wie in Scott's Selenitmörtel. Es treten allerdings bei Anwendung dieses mit Sodarückständen bereiteten Mörtels Auswitterungen von Salzen auf der Oberfläche ein, welche aber völlig unschädlich sind und nach einiger Zeit, wenn sie öfters durch den Regen oder direct abgewaschen worden sind, nicht mehr wiederkehren.

Die gemauerten Pfeiler sind in vielen Fabriken durch gußeiserne ersetzt worden, weil sie beim Ueberfließen von Säure sehr leiden, und namentlich oben, wo die Balken aufliegen, morsch werden. Die mit dem eben beschriebenen Sodarückstandsmörtel gemauerten Pfeiler leisten dabei größeren Widerstand, aber die Ziegel selbst werden eben durch Berührung mit der Säure ganz morsch, und halten sich nur besser, wenn sie vorher mit heißem Theer getränkt werden, worauf sie aber den Mörtel schlecht annehmen. Man kann sie auch nachträglich mit heißem Theer anstreichen.

Auf dem Continent, wo man für kältere Winter und heißere Sommer Sorge tragen muß, als in England, und demnach die Kammern in ein ganzes

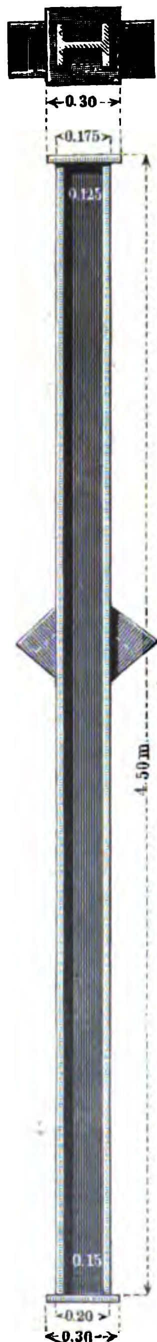
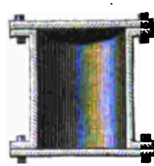


Fig. 115.



Fig. 116.


Fig. 117.

$\frac{1}{30}$

Haus einschließen muß, kann man die Pfeiler für die Kammern gleich an die Seitenmauern des Hauses anschließen; besser jedoch hält man sie ohne Verband mit den letzteren, weil sie sich in verschiedener Weise von diesen senken.

Bei breiteren Kammern (7 m und darüber) findet man auch combinirten Bau, nämlich Mauerpfeiler für die beiden Längsseiten und hölzerne Säulen zur Stütze des Centrums.

Steinerne Pfeiler dürften wohl nur selten für Säurekammern angewendet werden. An Bruchsteine kann man gar nicht denken, wenn man nicht die Pfeiler ganz außerordentlich groß und plump machen will, und Quadersteine sind an den meisten Orten viel zu theuer. Im Uebrigen sind natürlich steinerne Pfeiler äußerst solid und fast unverwüstlich, außer wenn die Steinsorte sehr weich und mürbe ist. Selbst Kalkstein, wenn er gut getheert ist oder durch Kessler's Fluosilicate säurefest gemacht wird, könnte noch allenfalls angewendet werden; besser vermeidet man ihn natürlich.

Von den größeren Fabriken in England werden neuerdings, trotz der größeren Anschaffungskosten, fast allgemein gußeiserne Pfeiler für die Fundamentirung der Kammern angewendet. Man kann diese bis 9 oder selbst 11 m hoch machen; sie nehmen sehr wenig Raum weg, und sind so gut wie unverwüstlich, wenn sie hin und wieder angestrichen werden. Man kann ihnen bedeutend höhere Lasten zumuthen als den anderen Pfeilern, außer wenn man diese sehr dick nimmt, und kann sie durch angegossene Consolen oder Schuhe oder selbst später durch angeschraubte Stücke zugleich als Stützpunkte für viele andere Zwecke benutzen, was bei hölzernen oder gemauerten Pfeilern nur in sehr beschränktem Maße der Fall ist. Man muß freilich ein gemauertes oder steinernes Fundament bis zur Erdbodenhöhe oder etwas darüber aufführen, und in dem obersten Stein wieder eine Vertiefung ausarbeiten, in welche der Fuß des eisernen Pfeilers paßt, wie es oben bei dem hölzernen beschrieben worden

ist. Oder man bohrt Löcher in den Stein, entsprechend anderen im Säulenfuße, und stellt die Verbindung durch mit Blei vergossene Krampen u. dergl. her.

Den gußeisernen Pfeilern giebt man neuerdings oft den Querschnitt eines H und verjüngt sie etwas von unten nach oben. Fig. 115 wird dies deutlicher machen, wobei auch auf jeder Seite ein Schuh zur Anbringung von Streben für das darauf liegende Balkenwerk angegossen gezeigt ist. Häufig sind solche Schuhe auf allen vier Seiten angegossen. Eine andere Construction mit kreuzförmigem Querschnitt zeigt Fig. 116. Diese Constructionen sind besser geeignet zur Anbringung von Consolen u. dergl. Bei größerer Höhe, als es in der Zeichnung angenommen ist, müssen die Pfeiler entsprechend stärker sein, z. B. für 7 bis 8 m Höhe unten 0,30 m im Durchschnitt. Man kann solche Pfeiler, unbeschadet der Stabilität der Kammern, bis zu Entfernungen von 6 m von einander anbringen, wenn nur das darauf liegende horizontale Gebälk entsprechend stark ist.

Zuweilen werden die Pfeiler aus Schmiedeisen nach der Fig. 117 gezeichneten Construction gemacht, die zwar etwas theurer als Gußeisen, aber zuverlässiger und haltbarer ist.

In den meisten Fabriken werden die Pfeiler so gestellt, daß sie gerade unter das Seitengerüst kommen, welches die Kammerwände und bei dem englischen System auch die ganze Decke zu tragen hat. Dies ist jedoch nur für sehr schmale Kammern genügend; bei breiteren (von 6 m an) muß man eine mittlere Pfeilerreihe hinzufügen, um ein Durchbiegen der Bodenbalken zu verhüten. Da aber das Gewicht der Säure in einer vollen Kammer das Vierfache von dem des Bleies und Holzes zusammen betragen kann, so scheint es richtiger, die Pfeiler mehr nach innen zu stellen, in welchem Falle zwei Reihen selbst für eine Kammer von gewöhnlicher Weite zureichen.

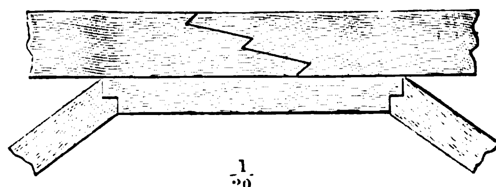
Ueber den Pfeilern liegen nun zunächst, nach englischem Bausysteme, die den längsten Dimensionen der Kammer parallel laufenden Längsschwellen. Wenn die Kammer statt der einzelnen Pfeiler eine fortlaufende Mauer hat, so genügt eine Abdeckung derselben mit einer 0,050 m starken Bohle; wenn es dagegen einzelne Pfeiler sind, so muß die Längsschwelle eine solche Stärke haben, daß der ganze übrige Bau der Kammern, Holz und Blei, darauf ruhen kann, und die Stärke wird dann noch von der lichten Weite zwischen den einzelnen Pfeilern abhängen. Bei Kammern von 6 m Höhe und bei einem gegenseitigen Abstande der Pfeiler von ebenfalls 6 m sollten die Längsschwellen nicht weniger als 0,30 m Breite auf 0,35 m Höhe haben, und außerdem durch Streben unterstützt sein, wie es in Fig. 118 (a. f. S.) deutlich ersichtlich ist. Bei engerem Abstande der Pfeiler, also z. B. 3 bis 4 m, genügt für die Längsschwellen Holz von 0,23 × 0,30, immer auf der hohen Kante. Die Stöße der einzelnen Balken, welche die Längsschwellen bilden, sollen gut verbunden sein, z. B. wie dies Fig. 118 zeigt, und zwischen die Pfeiler zu liegen kommen, da, wo sie von unten durch die Streben unterstützt werden. Die obere Fläche der Längsschwellen muß auf das Sorgfältigste mit der Wage von einem Ende der Kammer bis zum anderen horizontal abgerichtet werden.

Ueber die Längsschwellen kommen nun die Querschwellen, welche von einer Längsseite der Kammer zur anderen laufen, aber zugleich lang genug

gemacht werden, um nicht nur das Gebälk des Kammergerüstes zu tragen, sondern auch auf beiden Seiten einen Gang um die Kammern herum darauf anbringen zu können. Uebrigens braucht man zu dem letzteren Zwecke nur jede dritte oder selbst vierte Schwelle hinreichend ($1\frac{1}{2}$ m auf jeder Seite) vorstehen zu lassen. Auf dem Continent macht man diese Schwellen häufig von ganz oder beinahe quadratischem Querschnitt, in England dagegen immer aus starken, auf der hohen Kante stehenden Bohlen, und es scheint in der That die letztere Construction den Vorzug zu verdienen, weil man auf diese Weise die Stützpunkte für den Kammerboden für gleiches Holzvolumen viel mehr vertheilt, und der Bau dadurch stärker wird.

Auch hier kommt es auf die Spannweite an, um zu bestimmen, welche Stärke das Holz haben muß. Bei Kammern von erheblich unter 6 m Breite, die man wohl neuerdings nicht häufig findet, kann man ohne Mittellängsschwelle auskommen, und die Querschwellen 0,075 × 0,225 m und von entsprechender Länge nehmen; wenn dagegen die Kammer 6 m und darüber breit ist, so kann man nicht gut ohne eine Mittelreihe von Pfeilern und Längsschwellen auskommen, und kann dann, wenn es Schwierigkeiten macht, so lange Bohlen zu bekommen, ohne Anstand zwei Längen davon anwenden, welche auf der Mittelschwelle und je einer Randschwelle aufruhen. Der Horizontalabstand der Bohlen ist gewöhnlich 0,30 m von Centrum zu Centrum. Manche Fabriken nehmen sie 0,075 × 0,275 m stark. Die Länge der Querschwellen wird gleich der Breite der Kammern, + der Stärke des Kammergerüstes, + der Weite des Umganges um die Kammern.

Fig. 118.



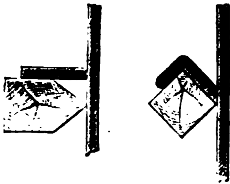
Die Querschwellen werden nun mit einer Dielung von 0,025 m Stärke belegt, welche ebenfalls völlig horizontal nach allen Seiten hin gelegt werden muß. Dem Werfen der Dielen, welchem sie durch die spätere Erwärmung sehr ausgesetzt sind, muß man nach bekannten Regeln der Zimmerkunst vorzubeugen suchen. Die Kanten der Dielenbretter sind abgestoßen, so daß ein vollkommen ebener Boden mit nicht fühlbaren Ritzen entsteht.

Es findet sich übrigens auch, namentlich häufig in continentalen Fabriken, ein anderes Bausystem für den Unterbau der Kammern. Es werden dabei zunächst von Pfeiler zu Pfeiler quer über die Breite der Kammer starke Querschwellen gelegt; auf diese kommen Längsschwellen in großer Anzahl, ähnlich den Bodenbalken eines gedielten Fußbodens, und darüber die Dielung wie gewöhnlich, so daß also die Dielenbretter wieder quer über die Breite der Kammern laufen.

Darüber kommt nun das eigentliche Kammergebälk, welches zur Unterstützung und Aufhängung der Bleiwände dient. Es besteht für jede Wand der Kammer aus einer Boden- und Deckschwelle, welche durch eingezapfte Ständer vereinigt und durch Riegel oder Streben weiter verbunden werden. Die Ständer sind entweder von quadratischem Querschnitt, und dann gewöhnlich

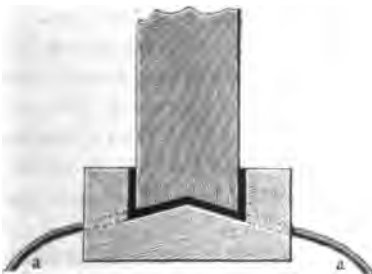
bei einer Kammerhöhe bis 6 m, 0,15 m im Quadrat, oder oblong, z. B. 0,175 × 0,075 m, die Schwellen ebenso stark, aber flach liegend, die Ständer so in sie eingezapft, daß ihre längere Seite quer über die Schwelle kommt, also sie gerade deckt. In den Ecken greifen die Schwellen über einander, wobei sie in einander eingefalzt sind. Wenn man keine Querriegel anwendet, so giebt man den Ständern 1 m Horizontalabstand von einander; wenn man sie aber durch Querriegel verbindet, kann man sie eher einige Centimeter weiter stellen. Die Querriegel sind 0,08 × 0,05 m stark, werden nur wenig in die Ständer eingelassen, um diese nicht zu sehr zu schwächen, und kommen etwa alle 1,2 m bis 1,4 m Verticalabstand von einander; zugleich erreicht man es auf diese Weise, daß das Kammerblei etwas von den Ständern absteht; dies ist sehr zweckmäßig, weil es gerade da, wo es nicht von der Luft berührt und abgekühlt wird, am meisten Neigung hat, von der Säure corrodirt zu werden; auch können Würmer aus dem Holze in dasselbe eindringen. Es kommt sogar häufig vor, daß man die Querriegel in speciellen Formen schneidet (Fig. 119 und 120), damit dieselben das Blei nur in einem Punkte berühren. Beinahe dieselbe Wirkung kann man durch Anwendung von Rundhölzern erreichen.

Fig. 119. Fig. 120.



Die beste Holzart für diesen Zweck, wie auch für alle anderen Fälle, wo es sich um Säuren handelt, ist die amerikanische Pechföhre (pitch-pine), vergl. S. 308, oder auch yellow-pine; aber da diese theuer ist, so nimmt man doch auch oft gewöhnliches Kiefernholz. Es ist gut, dasselbe gegen die Wirkung der Säure durch einen Kalkanstrich zu schützen, der zugleich einen gewissen Schutz gegen Feuersgefahr bietet. Ein anderer Schutz in ersterer, wenn auch nicht in letzterer Beziehung, besteht im Anstreichen des Holzwerkes mit Steinkohlentheer oder noch besser mit „präparirtem Theer“, d. h. einer Auflösung von Theerpech in schweren Steinkohlentheerölen (vergl. Lunge's Steinkohlentheer und Ammoniak, 3. Aufl., S. 245). Letzterer dringt besser in die Poren des Holzes ein und läßt beim Trocknen nicht so viele Risse; er ist dem rohen Theer überhaupt zum Anstrich von Holz, Eisen und Mauerwerk vorzuziehen, und kommt dabei kaum theurer.

Fig. 121.



Der Anstrich des Holzwerkes sollte zweimal gemacht werden, und zwar ehe das Blei angebracht ist, so daß man mit dem Pinsel überall hinkommen kann.

Besonders sorgfältig muß man verhüten, daß Säure in die Löcher kommt, wo die Ständer in die Schwellen eingezapft sind. Hier darf kein leerer Raum vorhanden sein, in den Säure eindringen könnte; vielmehr müssen alle Fugen mit Theerpech und dergl. ausgefüllt sein. Zuweilen schneidet man den Fuß des Ständers und den entsprechenden Theil des Zapfloches in der Bodenschwelle

sattelförmig aus, wie es Fig. 121 (a. v. S.) zeigt. Zwei kleine Bleiröhren *a a* führen alle irgend in die Fugen gelangende Säure in den niedrigsten Punkten ab.

In Frankreich werden zuweilen die Ständer gar nicht in die Bodenschwelle eingezapft, sondern stehen einfach auf derselben und werden nur durch Reibung festgehalten.

Hin und wieder macht man das Kammergerüst aus Winkeleisen. Dies giebt natürlich einen sehr dauerhaften, netten und reinlichen Bau, bei welchem der Nachtheil einer Ueberhitzung des Bleies gar nicht auftreten kann. Doch sind solche Gerüste sehr kostspielig in der Anlage und müssen auch oft durch Anstriche geschützt werden; die Befestigung der Laschen ist auch schwieriger als bei Holzgerüsten. Daher trifft man doch eiserne Kammergerüste nur selten, viel weniger als bei Gay-Lussac- oder Gloverthürmen.

Sei es, daß man Querriegel anwendet oder nicht, so muß man doch jedenfalls noch diagonale Streben anbringen, um dem ganzen Gerüst Stabilität zu geben. Es ist ziemlich gleichgiltig, wie diese Streben angebracht werden, so lange dies nach den bekannten Regeln der Zimmerkunst geschieht.

Wenn die Kammern unter freiem Himmel stehen, wie es in England das allgemein Uebliche ist, so macht man eine Längsseite des Gerüstes etwa 0,30 m höher als die andere, damit das Regen- und Schneewasser einen Ablauf von der Kammer hat, und an der niedrigeren Seite bringt man dann eine Wasserrinne an, welche so construirt sein muß, daß das Regenwasser nicht an der Kammerwand hinunter in die Kammersäure am Boden laufen kann.

Man ist jetzt so weit, um die Kammer selbst aufbauen zu können. Man läßt sich dazu die Bleitafeln in der größten Breite, welche das Walzwerk liefern kann, und von passender Länge walzen, um so wenig als möglich Nähte zu haben. Die Stärke des Bleies wird in England allgemein zu 6 Pfd. auf den Quadratfuß genommen, was auf das Quadratmeter 29,22 kg ausmacht, und einer Dicke von 2,6 mm entspricht. Hin und wieder findet man siebenpfündiges Blei (= 34 kg per Quadratmeter oder 3,03 mm Dicke) für die schmalen Seitenwände und die Decke angewendet, oder auch für die erste Kammer eines ganzen Systemes.

Obige Dicke genügt vollkommen, um bei rationeller Behandlung die Kammern erst nach zehn oder mehr Jahren erneuern zu müssen; gerade der Boden, den man früher aus stärkerem Blei machen zu müssen glaubte, hält am längsten, weil er nicht so heiß wird, wie die Wände und die Decke, und weil er durch den sich sammelnden Schlamm von Bleisulfat sehr geschützt wird; nur bei grober Vernachlässigung, wenn flüssige Salpetersäure mit ihm in Berührung kommt, kann er sehr schnell unbrauchbar werden, sei er von dickerem oder dünnerem Blei.

In Amerika ist die gewöhnliche Dicke des Bleies nur 5 Pfd. per Quadratfuß, ja zuweilen nimmt man nur 4 Pfd. Blei (Soc. Chem. Ind. 1885, p. 27); aber dies scheint eine sehr übel angebrachte Sparsamkeit und ist jedenfalls nur bei Anwendung von Rohschwefel möglich.

Andererseits wird in einigen der besten englischen Fabriken nicht nur siebenpfündiges Blei für alle Kammerwände verwendet, sondern an den am meisten der Abnutzung ausgesetzten Stellen, nämlich der Vorder- und Hinterwand der ersten Kammer und einigen Fuß der daran grenzenden Längsseiten derselben,

nimmt man neunpfündiges Blei (vergl. S. 327). Es kommt auch vor, daß man die Seitenplatten oben und unten auf je 0,6 m etwas dicker walzt, weil diese Theile auch mehr leiden. Bei möglichst rationellem Bau dieser Art können Kammern mehr als 20 Jahre dauern.

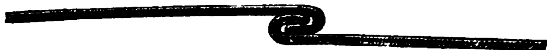
Auf die Qualität des Bleies kommt natürlich viel an. Wir haben schon im dritten Capitel (S. 129) gesehen, daß man bisher durchaus nicht einig darüber war, ob reines oder unreines Blei der Wirkung der Schwefelsäure besser Widerstand leistet; im Anhange wird diese Frage nochmals erörtert werden. Nach den Untersuchungen des Verfassers mit E. Schmid ist aber ohne alle Frage reines (weiches) Blei am besten, im Gegensatz zu der Ansicht so vieler Fabrikanten, daß „hartes Blei" sich für Bleikammern besser als Weichblei eigne.

Es empfiehlt sich, alle Bleitafeln vor dem Gebrauche durch „Plätten" von allen zufälligen Unebenheiten und beim Transport entstandenen Einbiegungen zu befreien. Zu diesem Zwecke wird das Blei um eine 15 cm dicke Holzwalze eng herumgerollt und während der ganzen Zeit mit einem Holzhammer platt geschlagen.

Das Zusammenfügen der Bleitafeln geschah in der ersten Zeit durch das gewöhnliche Zinnbleiloth (Schnellloth), welches zwar in der Anwendung sehr bequem ist, aber die äußerst unangenehme Eigenschaft hat, durch die Säure bald zerfressen zu werden, indem sich ein galvanischer Strom bildet. Außerdem sind mit Bleiloth gelöthete Stellen viel spröder als das Blei selbst, und springen leicht. So lange man also noch darauf angewiesen war, die Kammern auf diese Weise löthen zu müssen, war man zu unzähligen Reparaturen genöthigt.

Eine andere, in dieser Beziehung weniger tadelhafte Methode, welche aber viel Blei kostet und nur bei geraden Nähten gut anzuwenden ist, ist das

Fig. 122.



Umfalzen. Es werden alsdann die Ränder zweier Bleitafeln in der Weise umgebogen, wie es die Fig. 122 zeigt, in einander geschoben und mit dem Schlägel auf einer glatten Unterlage vollkommen platt geschlagen. Solche Nähte halten vollkommen gasdicht, und sind in England bis vor wenigen Jahren noch an manchen Orten angewendet worden.

Die allgemein übliche Art der Löthung ist jetzt aber die mit Blei selbst, vermittelst Schmelzung durch eine mit Luft angeblasene Wasserstoffflamme. Dadurch werden die beiden Flächen so innig mit einander vereinigt, daß bei sauberer Arbeit die Verbindungsstelle, wegen ihrer größeren Dicke, eher stärker als die Tafeln selbst ist; bei ungleichmäßiger, unebener Arbeit lagern sich leicht in den Rauhheiten fremde Substanzen ab, durch welche eine Beschädigung eintreten kann.

Die Löthung mit Blei selbst (Soudure autogène) ist von Debassyns de Richemont erfunden worden. Man braucht dazu zwei Apparate, deren Construction durch die Figuren 123 u. 124 (a. f. S.) deutlich gemacht wird. Fig. 123 zeigt den Wasserstoffapparat, welcher einem gewöhnlichen Laboratoriums-Gasometer vollkommen ähnlich, aber aus Blei, häufig mit Holzverkleidung, gemacht ist.

Das untere Gefäß *A* enthält einen bleiernen Rost *KL*, auf welchem Zink (gekörntes oder Blechschnitzel) liegen. Das obere Gefäß *B* enthält verdünnte Schwefelsäure. Das Verbindungsrohr mit dem Hahn *f* gestattet dem Gase, durch die Oeffnung *C* zu entweichen, nachdem es sich vorher in einem Wassergefäße gewaschen hat. Statt dessen findet sich übrigens meist eine einfache Ausströmungsöffnung dicht über dem Hahne *f*. In jedem Falle ist an diese Oeffnung ein langer Kautschukschlauch angesetzt, durch welchen das Gas auf beliebige Entfernungen fortgeleitet werden kann. Das Rohr *G* dient zum Einlassen der Schwefelsäure aus *B* nach *A*. Sie wird nur in dem Maße einfließen können, als man durch Oeffnung des Hahnes *f* Gas ausströmen läßt, und mithin einen continuirlichen Gasstrom geben. Die Oeffnungen *D*, *F* und *E* dienen zum Einbringen von Säure und Zink und zum Ablassen der Zinkvitriollösung.

Fig. 123.

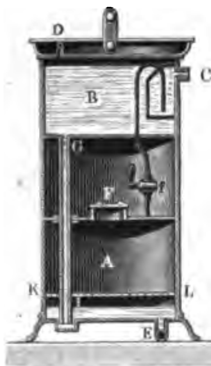


Fig. 124.

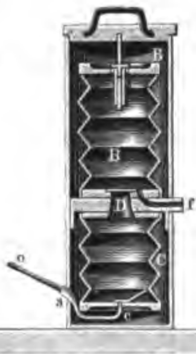
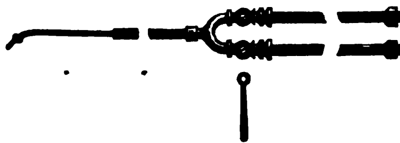


Fig. 125.



Der zweite Theil des Apparates, welchen Fig. 124 zeigt, ist einfach ein tragbarer Schmiede-Blasebalg von cylindrischer Form, dessen Hebel *o a c* von einem Knaben mit dem Fuße in Bewegung gesetzt wird; die Luft wird durch das Ventil *D* aus dem Theile *C* nach dem geschlossenen Windkasten *B* gepreßt und entweicht durch die Oeffnung *f*, an welche gleichfalls ein langer Kautschukschlauch angesetzt wird. Die beiden Gasleitungen werden nun durch das Löthrohr, Fig. 125, vereinigt und die Mischung zum Entzünden gebracht. Die beiden Schenkel desselben sind mit Hähnen versehen, und der Bleilöther vermag durch Stellung derselben entweder mehr Luft oder mehr Wasserstoffgas zuzulassen, und dadurch eine Flamme von beliebigem Umfang und Länge hervorzubringen. Jedenfalls aber muß die Flamme eine nicht oxydirende sein. Das Mundstück des Löthrohres ist häufig (nicht immer) selbst wieder durch ein kurzes Gummirohr mit dem schenkelförmigen Stücke verbunden, um ihm mehr Beweglichkeit zu geben. Statt des gewöhnlichen, in ein einfaches Loch von 1 mm endenden Mundstückes hat man auch, für den Fall stärkeren Windes, solche vorräthig, welche ein Messingschildchen darüber haben, um die Flamme ruhig zu erhalten. Die Gase vereinigen sich erst dicht vor dem Ausströmen, und die Flamme kann daher nicht zurückschlagen. Man bekommt mit Hülfe des Luftgebläses eine spitze, äußerst heiße Wasserstoffflamme, welche das Blei an der Stelle, welche es trifft, zwar in sehr geringem Umfange, aber augenblicklich bis auf gewisse Tiefe schmilzt, und das Löthen besteht darin, daß Stellen von zwei Platten zusammen von der

Flamme getroffen und geschmolzen werden, und beim Erkalten zu einem Ganzen erstarren.

Es ist vorgekommen (Wagner's Jahresber. 1875, S. 365), daß bei Bleilöthern Vergiftungserscheinungen durch Arsenwasserstoff eingetreten sind, der entweder von unreinem Zink oder von unreiner Schwefelsäure herstammen kann. Man kann den Wasserstoff davon befreien, wenn man an dem Apparat eine Waschflasche mit Kupfervitriollösung anbringt, oder bei Vorhandensein des Waschgefäßes in Fig. 123 dieses damit füllt. Das Arsen wird dann als Arsenkupfer niedergeschlagen.

Das **Bleilöthen** selbst ist eine viel Uebung erfordernde Arbeit, weil der Löther es im Gefühl haben muß, die Flamme nicht einen Augenblick zu kurz oder zu lange wirken zu lassen. Thut er das erstere, so ist die Schmelzung nicht vollständig, und die Naht wird nicht dicht; thut er das letztere, so brennt er ein Loch in das Blei. Wenn es irgend thunlich ist (regelmäßig beim Bau der Bleikammern), so stößt man nicht **zwei** Tafeln an einander, wie man es gewöhnlich angegeben findet, sondern man legt den Rand der einen einige Centimeter (etwa 5) über den Rand der anderen, gerade als ob man sie zusammennieten wollte, wie es Fig. 126 und 127 zeigt, wo jedoch der Ueberstand nur zu 1/5 der wirklichen Größe angegeben ist, während die Naht beinahe in natürlicher Größe gezeichnet ist. Dieselbe wird immer mit Hülfe eines besonderen Bleistreifens von circa 0,015 m Breite und 0,005 m Dicke gemacht, welchen der Löther in der einen Hand hält, während er mit der anderen das Löthrohr führt. Er arbeitet nun in der Art, daß er mit der Löthrohrflamme die Stelle *a* (Fig. 126), wo die Kante der einen Bleitafel auf der anderen aufliegt, berührt, so daß die **Oberfläche** des (vorher mit dem Kratzeisen ganz rein geschabten) Bleies gerade schmilzt, ohne daß seine Hinterseite zum Schmelzen kommt; zugleich hält er in die Flamme den oben erwähnten Bleistreifen, so daß Tropfen von demselben auf die eben geschmolzene Stelle der Bleitafeln herabfallen, und das Ganze sich zu einem Wulste *b* vereinigt, in dem Alles zu einer einzigen Masse zusammengeflossen ist. Durch eine kleine Bewegung des Handgelenkes entfernt der Löther die Flamme einen Augenblick, und das nur eben zum Schmelzen gebrachte Blei erstarrt sofort; in einer Secunde ist die Flamme schon wieder auf das Blei gerichtet, und ein neuer Tropfen fließt theilweise noch mit über den ersten, so daß schließlich die ganze Naht die in Fig. 127 angedeutete Form annimmt.

Fig. 126.

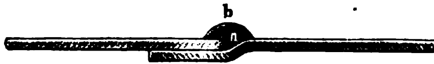


Fig. 127.



Obwohl alles dies sich viel leichter beschreiben, als mit Erfolg praktisch ausführen läßt, so ist doch die Löthung **horizontaler** Nähte nach verhältnißmäßig

kurzer Zeit zu erlernen, und kann von einem geübten Arbeiter sehr schnell ausgeführt werden. Sehr viel schwieriger ist die Löthung verticaler Fugen, und selbst in den Händen des geübtesten Arbeiters erfordert sie wenigstens dreimal so viel Zeit für eine gegebene Nahtlänge, als horizontales Löthen, und ist bei alledem nie so solid als die letztere. Es ist dies auch sehr leicht verständlich, denn statt daß das geschmolzene Blei auf einer horizontalen Fläche ruhig liegen bleibt, fließt es beim verticalen Löthen sofort ab, und man kann dies nur dadurch hindern, daß man erstens nur ganz genau bis zum Schmelzen erhitzt und die Flamme augenblicklich entfernt, bis die Naht erstarrt ist, und daß man zweitens immer von unten nach oben löthet, so daß der Nahtwulst die Bleitröpfchen etwas aufhält. Auch kann man in diesem Falle die Hülfe des Bleistreifens zur Verstärkung der Naht nicht oder nur sehr wenig in Anspruch nehmen.

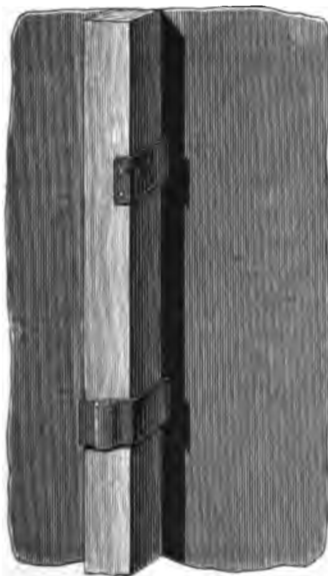
Ein geübter Bleilöther kann (in England) in einer Arbeitsstunde bis 3 m verticale oder $7\frac{1}{2}$ m horizontale Fugen mit dem Gebläse löthen, doch werden diese Beträge wohl nur bei Stückarbeit erreicht. Bei windigem Wetter kann man nur schwer, bei Regenwetter gar nicht im Freien arbeiten.

Die Errichtung der Bleikammern wird an verschiedenen Orten verschieden ausgeführt. In England ist das Verfahren fast allgemein das folgende. Man beginnt immer mit den Seiten, für welche man die Tafeln von der größten möglichen Breite (die meisten Walzwerke liefern sie bis 2,35 m breit, manche noch darüber) und von einer solchen Länge walzen läßt, daß man 0,10 m mehr als die Höhe der Kammer hat, wobei natürlich darauf Rücksicht genommen wird, daß die eine Längsseite der Kammer 0,30 m höher als die andere wird. Man rechnet nämlich 0,15 m zum Ueberschlag über die Deckschwelle, dagegen läßt man die Seitenwände nur bis 0,05 m vom Boden gehen, weil man auf die Ausdehnung des Bleies durch die Kammertemperatur (40 bis 60°) rechnet.

Es wird nun auf dem gedielten Boden, welcher S. 312 erwähnt worden ist, eine ebene Bretterwand gefertigt, welche auf der Rückseite mit Bohlen zusammengehalten ist, auf der Oberseite dagegen vollständig glatt sein muß. Sie bekommt die Breite je zweier oder auch dreier Bleitafeln (also z. B. 4,7 oder 7 m) und die Höhe der Kammer, was also natürlich nur in dem Falle angeht, wo die Kammer mindestens ebenso breit wie hoch ist; der gegentheilige Fall wird nur sehr selten vorkommen. Die Bleitafeln werden nun auf dieser Unterlage flach aufgerollt neben einander gelegt, wobei die eine, nach der oben angeführten Regel, etwa 0,050 m über die andere hinüberragt, und der Rand derselben wird mit der anderen zusammengelöthet; zugleich löthet man auch an die Tafeln sämmtliche Bleilaschen an, über deren Disposition unten ein Näheres gesagt werden wird; dies geht an, weil die obere Seite der Bleitafel nach dem Aufrichten die äußere wird. Den obersten Rand derselben biegt man über den Rand der Unterlage herum, um sie daran festzuhalten, und wenn alles fertig ist, windet man diesen Rand mit einem Flaschenzuge in die Höhe, so daß sich die Unterlage mit den Bleitafeln aufrichtet und an die eine Seite des Kammergerüstes anlegt. Man biegt nun sofort den oberen Bleirand über die Deckschwelle des Kammergerüstes und nagelt ihn an diesem sowie die Laschen an ihren betreffenden Stellen fest. Man bedient sich dazu nicht geschnittener oder Drahtnägel, sondern geschmiedeter Nägel mit

breitem Kopfe, etwa 0,040 m lang, deren Köpfe sämmtlich (mehrere auf einmal) durch Eintauchen in geschmolzenes Blei mit einem sie später vor der Säure schützenden Ueberzuge versehen worden sind. Wenn die Bleiwand vollständig an ihrer Stelle befestigt worden ist, so läßt man die Unterlage wieder herab, rückt sie um ihre eigene Breite fort, macht ein zweites Stück Wand auf ihr fertig, und geht so vom einen bis zum anderen, bis man um die ganze Kammer herum ist. Nur für die Ecken zieht man es vor, einzelne Bleitafeln anzuwenden, welche die Ecke bilden, aber in derselben keine scharfe Kante, sondern eine sanfte Abrundung zeigen; sie sind so viel stärker. Der Zweck obigen Verfahrens ist der, das verticale Löthen auf ein Minimum zu reduciren, und es ist dem früher üblichen Verfahren bei Weitem vorzuziehen, wonach jede einzelne Bleirolle in die Höhe gewunden, ihr Rand über die Oberschwelle gelegt und die Tafel durch ihre eigene Schwere aufgerollt wurde; dann mußte jede einzelne Tafel mit ihren Nachbaren vertical zusammengelöthet und die Laschen in ebenso unbequemer Weise aufgelöthet werden. Wenn es irgend angeht, richtet man die Nähte so ein, daß sie nicht hinter die Ständer fallen, damit man bei etwaigen Reparaturen leichter daran kommen kann; auch schon aus diesem Grunde ist es sehr empfehlenswerth, das Kammergerüst wie in Fig. 119, 130, 132 u. s. w. zu construiren, wo die Ständer überhaupt nicht das Blei berühren.

Fig. 128.



Die Laschen der Seitenwände müssen sich nach der Bauart des Gerüstes richten. Wenn dasselbe nur aus Verticalständern (natürlich zwischen Ober- und Unterschwellen eingezapft), aber ohne horizontale Querriegel besteht, so müssen die Laschen aus senkrecht stehenden Bleilappen bestehen, welche seitlich an die Ständer angenagelt werden (mit je fünf überbleieten Nägeln). Besser ist es schon, wenn die Lasche lang genug ist, um etwas über die Kante des Ständers herumgebogen werden zu können, wo dann zwei der Nägel nach vorn hin kommen (s. Fig. 128 oben). Solche Laschen kommen abwechselnd auf die eine und die andere Seite des Ständers, und zwar je eine auf 1,3 m Entfernung.

Bei beiden Einrichtungen kann die Kammerwand sich nicht der Temperatur entsprechend ausdehnen und zusammenziehen; dies bewirkt leicht Verziehen der Wände und Abreißen der Laschen, und es ist daher eine Einrichtung vorzuziehen, welche dieses ermöglicht. Es wird dann nämlich nur die oberste Lasche in dieser Weise festgenagelt; statt der unteren dienen zu beiden Seiten des Ständers angelöthete, etwas längere Bleistreifen, welche sich vorn über dem Ständer treffen

und daselbst durch Falzen vereinigt sind (s. Fig. 128 unten und Fig. 129). Ein Annageln findet gar nicht statt, und es gestattet diese Einrichtung der Wand, sich an dem Ständer herauf und hinab zu bewegen, während doch die Steifigkeit der Wand noch erhöht wird, da sie an zwei Stellen festgehalten wird, wo es bei der ersten Einrichtung nur an einer geschah. Dies kostet freilich etwas mehr Blei und Arbeit, als die einfachen angenagelten Laschen. In beiden Fällen ist die Höhe der Laschen etwa 0,20 m.

Der Zweck, das Blei von dem Holze entfernt zu halten und ihm zugleich genügende Beweglichkeit für Temperaturänderungen zu geben, wird bei der in Fig. 130 und 131 gezeigten Anordnung gut erreicht. Der Ständer *a* ist mit einer seiner Kanten nach dem Blei zu gestellt. Die Lasche *b* geht um die nächste Kante von *a* herum und ist an das Holz nicht mit gewöhnlichen Nägeln angenagelt, sondern mit einem breitköpfigen Stifte *c*, welcher durch einen 5 cm hohen Schlitz in dem Blei hindurchgeht. Dieser gestattet dem Blei, nach der Ausdehnung und Zusammenziehung der Kammerwände aufwärts und abwärts zu gleiten.

Fig. 129.



Fig. 131.

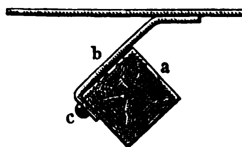
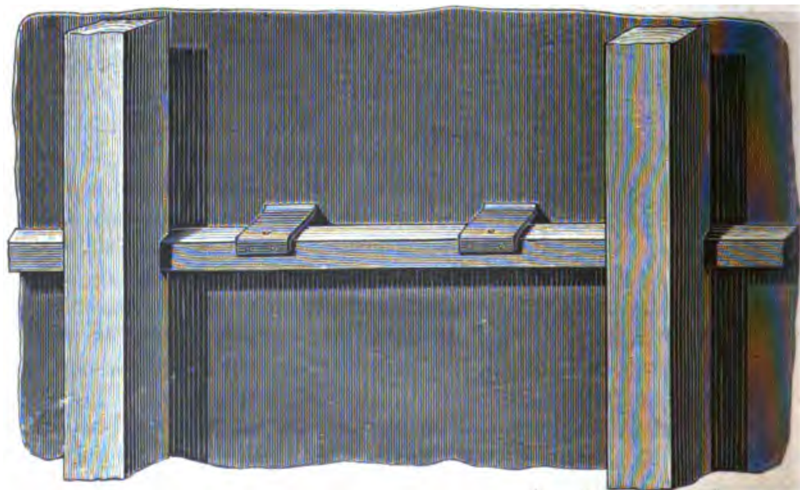


Fig. 130.



Wenn das Kammergerüst mit horizontalen Querriegeln gebaut ist, so bringt man nur einige wenige (in manchen Fabriken gar keine) Verticallaschen an, sondern nur horizontale, welche sich um den Querriegel herumbiegen und an ihm festgenagelt sind, wie es Fig. 132 zeigt, und zwar immer je zwei für jedes Feld, 0,15 m lang.

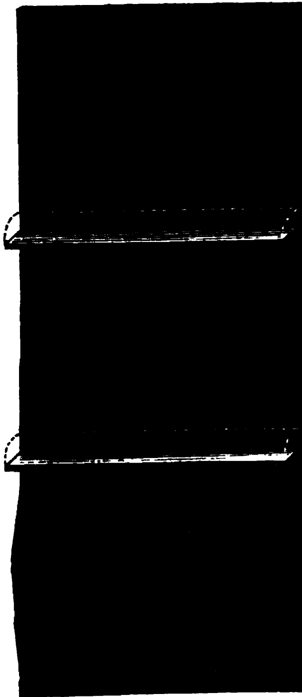
Fig. 132.



Diese Art der Befestigung der Bleiwände schützt sie bedeutend mehr vor Verziehen, als die verticalen Laschen, und überträgt das Gewicht in rationellerer Weise auf das Gerüst; außerdem gestattet sie auch, das Blei von dem Holz weiter entfernt zu halten, da die Laschen etwas (nicht über 0,012 m) freien Raum zwischen der Bleiwand und den Riegeln lassen können, ohne ihrer Tragkraft zu sehr zu schaden; in der Zeichnung ist dies auch angedeutet.

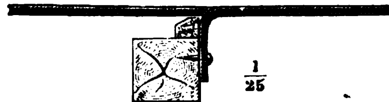
Man kann auch (nach Scheurer-Kestner in Wurtz, Dict. d. Chim. 3, 146) die Kammerseiten aus horizontalen Bleiplatten aufbauen, wobei der Ueberstand dann an Stelle der Laschen auf die horizontalen Querschwellen aufgenagelt wird, wie es Fig. 133 zeigt; man muß aber erst die ganze Höhe der Kammer fertig machen, das Ganze auf ein rundes Holz rollen und von der Höhe herab sich aufrollen lassen. Dabei wird nicht so viel Zug auf die Nähte ausgeübt, als wenn man dasselbe System auf der Länge nach herunterhängende Bleiplatten ausübt, indem jede Platte gerade an der Stelle unterstützt ist, wo der Zug eintreten würde, und es scheint dieses System vieles für sich zu haben; es erspart das Blei und die Arbeit für sämmtliche Laschen und giebt der Kammerwand eine sehr solide Unterstützung.

Fig. 133.



Mindestens ebenso solide ist das System, nach welchem die Bleikammern in Aussig gebaut sind. Dort sind gar keine Seitenlaschen vorhanden, sondern jeder Säule des Kammergerüstes entspricht ein der ganzen Höhe der Kammer nach an diese angelötheter Bleistreifen (wohl der nach außen gerichtete Ueberstand), welcher seitlich an die Säule angenagelt ist; zwischen der letzteren und der Kammerwand befindet sich noch eine kleine Holzleiste, um den Luftzutritt zu dem Kammerblei möglichst zu vermehren. Fig. 134 zeigt dies deutlicher (im Horizontaldurchschnitt).

Fig. 134.



Benker empfiehlt durchbrochene Laschen (Fig. 135 bis 137 a. f. S.). Fig. 135 zeigt im Durchschnitt von oben die Kammerwand *a*, die Ständer *b*, Riegel *c*, Holzleisten *d* und Laschen *e*; Fig. 136 ist ein Aufriß. Das Kammerblei ist 5 oder 6 cm vom Holz entfernt und die Löcher in den Laschen verursachen einen aufsteigenden Luftstrom, welcher das Blei kühlt, und weniger Staubansammlung gestattet. Dieses System eignet sich namentlich für die in Frankreich oft ausgeübte „angestrengte Arbeit".

In dem zuerst beschriebenen, in England jetzt allgemein üblichen Falle löthet man meist nur etwa ein Meter der einzelnen Nähte, und zwar deren obersten Theil, zusammen, zu dem Zwecke, um lieber erst die Kammer abdecken und dann den übrigen Theil auch bei ungünstigem Wetter in Muße vollenden zu können. Man geht also zunächst zur Construction der **Kammerdecke** über.

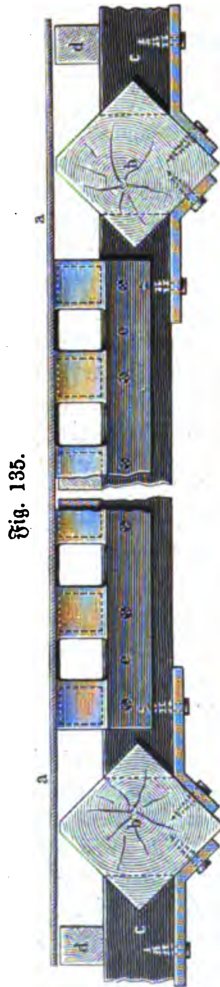


Fig. 135.

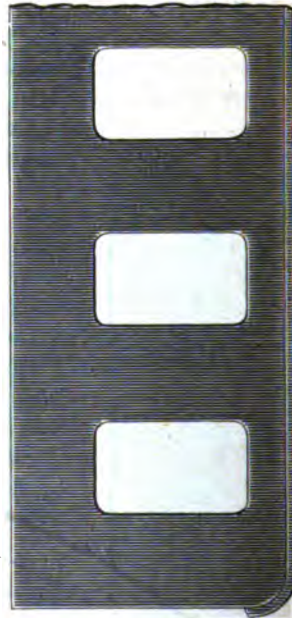


Fig. 136.



Fig. 137.

Dazu benöthigt man ein auf Rollen oder einfachen Holzwalzen bewegliches, temporäres Gerüst aus hohen, der Quere nach verbundenen Holzböcken, welches die Höhe und Breite der Kammer hat und in der Länge mindestens der Breite zweier, besser dreier Bleitafeln entspricht. Dasselbe wird innerhalb der Kammer zusammengesetzt, indem man durch Zurückbiegen einer Wandtafel Raum zum Einbringen der Balken gewinnt. Das temporäre Gerüst wird oben wieder mit

einer ganz ebenen Dielung versehen und auf dieser werden nun die zur Kammerdecke dienenden Tafeln ausgebreitet. Diese haben zur Länge etwas mehr als die Kammerbreite, so daß sie an jeder Seite etwa 0,075 m überstehen. Sie reichen also nicht ganz so weit als der Ueberstand der Seitenwände (0,15 m), und es bleibt wieder eine zur Löthung passende Fuge, Fig. 138, *a*, welche recht stark verlöthet wird. Alsdann werden die Fugen der Tafeln selbst verlöthet und die Decklaschen sämmtlich angelöthet. Diese dienen dazu, um die Kammerdecke von oben an die sie tragenden Deckquerschwellen zu befestigen. Diese letzteren sind bei einer Kammerbreite von 6 bis 8 m, 0,075 bis 0,110 m dick und 0,275 bis 0,30 m hoch, und liegen in Abständen von 0,37 bis 0,45 m von Centrum zu Centrum. Ihre Länge ist mindestens so groß, daß sie an die Außenseite der Deckschwellen des Seitengerüstes reichen, um mehr Auflage zu haben; eher sollen sie noch etwas hervorragen. Die Laschen selbst werden von Bleilappen von 0,15 bis 0,18 m im Quadrat gebildet, welche in Abständen von 0,45 m und zwar

Fig. 138.



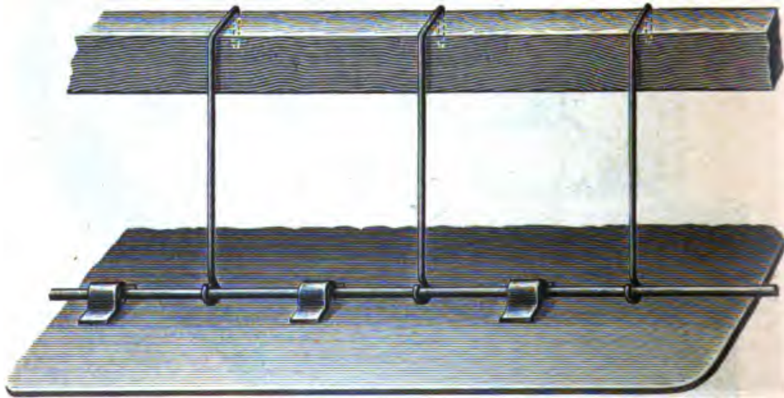
abwechselnd auf beiden Seiten der Querbalken stehen (d. h. auf jeder Seite 0,90 m von einander entfernt). In anderen Fabriken nimmt man weniger, aber längere Lappen. Sie werden senkrecht aufgebogen, und an die mit der hohen Kante darüber gelegten Deckschwellen mit je fünf überbleieten Nägeln angenagelt. Wenn alles dies fertig ist, so trägt die oberste Balkenlage, also die Deckschwellen, mit Hülfe der Laschen das Blei der Kammerdecke, und die Laschen selbst ruhen wieder ihrerseits auf dem Seitengerüst, obwohl von unmittelbarer Berührung mit demselben durch den Ueberstand der Kammerwände getrennt.

Zu Griesheim wendet man folgende Art der Errichtung der Kammern an. Auf einem Gerüste von der ganzen Grundfläche der Kammer, aber oberhalb derselben, werden zuerst die Endwände der Kammer angefertigt; darüber, ohne die ersteren zu entfernen, erst die eine, dann die andere Seitenwand, und zuletzt werden die die Decke bildenden Tafeln aufgelegt und zusammengelöthet. So liegen also fünf Lagen Blei über einander. Zuletzt werden die Decklaschen angelöthet und an die Deckbalken angenagelt, welche an ihre richtigen Plätze kommen.

Die ganze Bleimasse wird nun an sechs Differential-Flaschenzügen aufgehängt und das Gerüst wird entfernt. Sowie dies geschieht, fallen die End- und Seitenwände in ihre Plätze herunter und brauchen nur noch an den Ecken mit einander verbunden zu werden, was im stumpfen Winkel geschieht. Bei diesem Verfahren geschieht fast alles Löthen in horizontaler Richtung, also viel schneller, billiger und solider.

Die Deckbalken selbst werden, um nicht umzukanten, durch einige darüber genagelte Bretter mit einander verbunden, welche zugleich Gänge über den Kammern bilden. In solchen Fabriken, welche ihre Kammern unter Dach haben, legt man meist wieder starke Längsschwellen darüber, verbindet die Deckbalken durch eiserne Krampen damit und hängt das Ganze an dem entsprechend stark zu construirenden Dachstuhl auf. Es scheint aber, als ob es auch bei überdachten Kammern sicherer wäre, die Kammerdecke von etwaigen Bewegungen des Dachstuhles unabhängig zu erhalten.

Fig. 139.



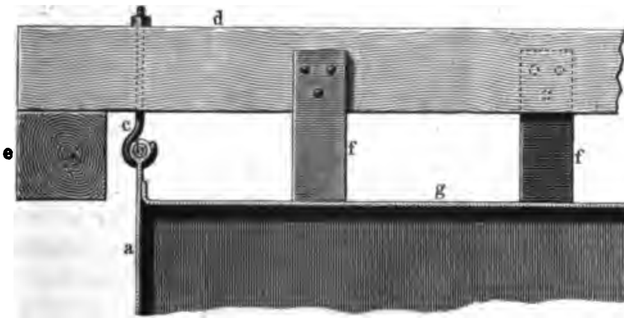
Wo die Breite der Kammer zu groß ist, als daß man einfache Deckquerschwellen anwenden könnte, muß man zwei Längen derselben mit einander verkämmen und durch ein Sprengwerk nach den Regeln der Zimmerkunst absteifen; dabei können dann die nach Art von Hängewerken versprengten Trägerbalken quer über die Kammerbreite laufen, und die eigentlichen Deckschwellen, an denen das Deckblei selbst mit Laschen hängt, laufen dann parallel mit der Längsseite der Kammer, und sind in die queren Tragebalken entweder eingezapft, oder, was stärker ist, sie ruhen in gußeisernen, an die Tragebalken angebolzten Schuhen. Dies ist jedoch nur bei unter freiem Himmel stehenden Kammern nöthig, und ist nicht gerade sehr angenehm, wegen großer Belastung des Kammergerüstes. So breite Kammern haben sich überhaupt nicht bewährt (s. u. S. 330).

Ganz verschieden von dem beschriebenen System der Kammerdecken-Construction ist ein anderes, welches sich oft in continentalen Fabriken findet. Es sind dabei gar keine hölzernen Deckschwellen vorhanden, sondern an Stelle derselben dünne Stangen von Rundeisen, etwa 13 mm im Durchmesser, an welchen

durch einen an beiden Seiten verlötheten, fast die ganze Stange bedeckenden Bleiüberzug die Decke der Kammer befestigt ist. Diese horizontalen Stangen selbst sind in kurzen Abständen durch noch dünnere verticale Stangen (7 mm dick) an dem Dachgebälke aufgehängt, welches natürlich zu diesem Zwecke hinreichend stark genug construirt sein muß. Bei unbedachten Kammern ist dieses System an sich nicht möglich; Fig. 139 erläutert dasselbe deutlich.

Ein anderes System, das man nach Belieben mit dem Dachgebälk verbinden kann oder nicht, ist in Fig. 140 gezeigt. Die Kammerwand *a* ist etwas in die Höhe verlängert und biegt sich um eine 20 mm starke Eisenstange *b*, wobei das um das Eisen herumgebogene Ende an das andere Blei wieder angelöthet ist. Hier und da sind Löcher für den Durchgang der Haken *c*, welche an starke Tragbalken *d* angebolzt sind. Letztere können Theile des Dachgebälkes bilden, oder aber ganz unabhängig davon auf der Deckschwelle *e* liegen. Die Laschen *ff* halten die Kammerdecke *g* fest und verhüten ihr Einsinken; der Spielraum zwischen der

Fig. 140.

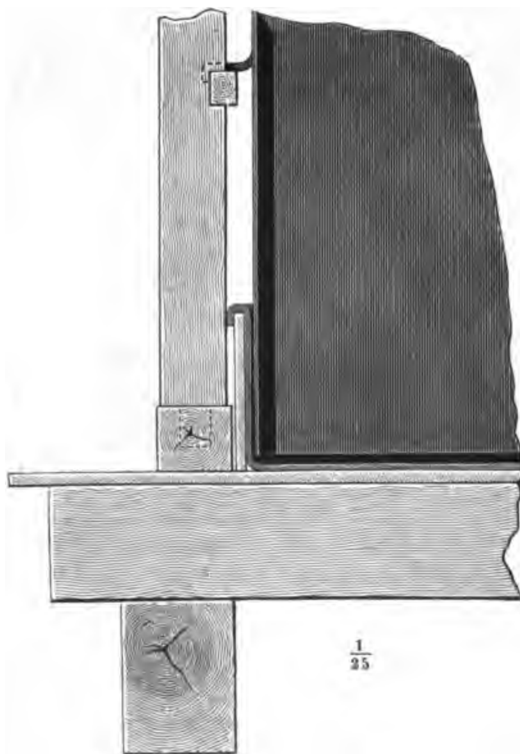


Unterseite von *d* und *g* beträgt 20 cm. Der Zweck dieser Anordnung ist der, jede Berührung zwischen Holz und Blei selbst an der Kammerdecke zu vermeiden.

Der **Boden der Kammer** wird immer bis zuletzt aufgespart und kommt es wohl selten mehr vor, in England niemals, daß man, nach älteren Vorschriften, ihn zuerst fertig macht, und dann mit Brettern, Stroh u. dergl. gegen Beschädigung durch die inneren Gerüste, die Werkzeuge ꝛc. zu schützen sucht, statt ihn eben einfach erst dann anzulegen, wenn alles Uebrige fertig ist. Man findet den Boden nicht in allen Fällen gleich construirt. In manchen Fabriken ist er an die Seitenwände ringsherum angelöthet, und es sind nur an einzelnen Stellen passende Oeffnungen zum Abziehen der Säure, zum Entnehmen der Proben ꝛc. vorhanden. In der Mehrzahl der Fabriken (allgemein in England und Frankreich) ist der Boden von den Seiten unabhängig und bildet ein enormes Bassin oder „Schiff“ mit aufstehenden Rändern, in welches die Seitenwände hinabhängen, wobei durch die Bodensäure, in welche die letzteren eintauchen, ein hydraulischer Verschluß für das Gas gebildet wird. Das letztere System gestattet den Kammerwänden, sich je nach der Temperatur beliebig auszudehnen und zusammenzuziehen, und macht zugleich die Bodensäure auf allen Seiten zugänglich, so daß man es meist trotz des größeren Aufwandes an Blei vorzieht. Uebrigens sind doch neuerdings viele

Fabriken zu dem ersterwähnten System der verschlossenen Böden übergegangen. Sehr häufig wird der aufstehende Rand, den man, um genügenden Raum für die Säure zu haben, nicht unter 0,35 m hoch machen sollte, aus einem doppelt so breiten Bleistreifen durch Aufbiegen gemacht, wobei dann 0,35 m Breite horizontal zu liegen kommen und schon einen Theil des Bodens bilden; der letztere wird dann durch Zusammenlöthen mit anderen Bleiplatten vollends fertig gemacht. Dies ist für die Löther etwas bequemer, als die Platten ganz über die Breite der Kammer inclusive des Aufstandes zu nehmen und letzteren im Ganzen aufzubiegen. Es ist ungemein zu empfehlen, den Aufstand oben nicht lose zu lassen, wobei er sich sehr leicht durch den Seitendruck der Säure ausbaucht und senkt, sondern rings um den Kammerboden ein 0,025 m dickes Brett zu stellen, über dessen Rand der Aufstand herumgebogen und außen mit überbleieten Nägeln festgenagelt wird. Dies zeigt Fig. 141. Statt eines ganzen Brettes nimmt man noch besser nur horizontale oder senkrechte Leisten, welche Luftkühlung des Bleies zulassen.

Fig. 141.



In manchen Fabriken wird der Boden durch angelöthete Scheidewände, welche die ganze Höhe des Aufstandes haben müssen, in mehrere (zwei bis vier) Theile getheilt, um bei etwa vorkommenden Reparaturen des Bodens die Kammer nicht ganz von Säure entleeren zu müssen. In den meisten Fällen thut man dieses nicht, denn jene Einrichtung hindert die freie Circulation der Säure, und ist darum nicht nöthig, weil der Boden der Kammer gerade derjenige Theil ist, welcher am allerwenigsten leidet und bis zu Ende aushält, ausgenommen den Fall einer groben Verletzung durch Salpetersäure u. dergl., der überhaupt nicht vorkommen sollte.

In England, wo das Klima auch im Winter verhältnißmäßig milde ist, werden die Bleikammern fast nie unter Dach aufgestellt, sondern, wie oben beschrieben, so gebaut, daß der Regen von ihnen ablaufen kann. Es muß aber auch dann der Zwischenraum zwischen je zwei Kammern mit einem leichten Dache

versehen und um den ganzen Complex ein leichtes Bretterhaus errichtet werden, hauptsächlich, weil sonst bei heftigem Winde die Kammerseiten von dem Gerüste abgerissen werden würden und eine Kammer ganz niedergeworfen werden könnte. Man versieht diese Bretterhäuser mit Fenstern oder mit nach dem Winde stellbaren Jalousie-Oeffnungen. Sie werden in dem Winde ausgesetzten Gegenden immer zuerst gebaut, sobald die Kammerfundamente und das Holzgerüst fertig sind, aber ehe noch das Blei an die letzteren befestigt wird, weil während des Baues die unvollendete Kammer noch viel mehr dem Umreißen durch einen Windstoß ausgesetzt ist, als nach ihrer Vollendung.

Bei der englischen Einrichtung sind also die Kammerdecken der Sonnenhitze im Sommer und dem Schnee im Winter ausgesetzt; man kann dies aber ohne Gefahr thun, weil beides höchst selten im übermäßigen Grade vorkommt. Auch die Seiten der Kammern sind in den dem Winde weniger ausgesetzten Gegenden daselbst öfters ohne Schutz vor dem Wetter, aber nie in gut eingerichteten Fabriken.

In Südfrankreich sind umgekehrt die Kammerdecken immer durch ein Ziegeldach vor der Sonne und dem Regen geschützt; dagegen sind die Seiten stets frei, was sie der brennenden Sonne aussetzt, und gewiß nicht gut ist. In Nordfrankreich, Belgien und Deutschland findet man die Kammern stets in Gebäuden, meist sehr leichter Construction, völlig eingeschlossen.

Erneuerung der Kammern.

Am meisten Abnutzung erfährt die erste Kammer, besonders an ihrem Vorderende und nach der Ansicht Mancher noch mehr am Hinterende und den unmittelbar daran stoßenden Theilen der Seitenwände (vergl. S. 314). Daher macht man die erste Kammer oft aus stärkerem Blei als die übrigen. Außerdem bemerkt man, daß die Ecken und Winkel sich schneller als die geraden oder abgerundeten Theile abnutzen. Senkrechte Ecken werden daher stets abgebrochen oder abgerundet; dagegen ist dies bei der horizontalen Oberkante nicht gut möglich. Aus diesem Grunde machen Einige (s. o. S. 315) das Blei an dieser Stelle stärker; Andere (s. u. S. 330) geben der Kammerdecke ein gebrochenes Profil, was ebenfalls eine scharfe Kante vermeidet. Der in die Säure eintauchende, abwechselnd dieser und der Luft ausgesetzte Theil nutzt sich ebenfalls schneller ab. Darüber ist man allgemein einig, daß die heißer werdenden Stellen des Bleies sich schneller abnutzen, was man daher beim Bau des Holzgerüstes berücksichtigen muß (S. 314).

Wir haben fortwährend Gewicht darauf gelegt, daß das Blei, wo irgend möglich, nicht mit Holz in Berührung stehen sollte, sowohl weil es dann durch die Luftkühlung länger vor Abnutzung geschützt bleibt, als auch, weil es dann für Reparaturen zugänglich ist. Aber diese Bedingung läßt sich natürlich nur für die Seitenwände und die Decke, nicht für den Boden herstellen. Zum Glück leidet dieser, welcher durch die Säure und eine Schicht von Bleisulfatschlamm geschützt ist, weniger. Kommt aber dennoch hier ein Leck vor, so ist die Reparatur schwierig. Zuweilen kann man sich helfen, indem man den Abstand des Lecks von den

Seiten mißt, in die Kammerdecke ein Loch schneidet und dann einen Eimer Gyps oder besser eine Mischung von frischem Pyritstaub und Abbränden hineinschüttet, welche schnell erhärtet und den Leck auf Jahre hinaus verstopfen kann. Gelingt dies nicht, so bleibt nichts übrig, als die Kammer außer Betrieb zu setzen und zu entleeren, um dann durch das Mannloch an den Boden zu gelangen.

Eine Kammer wird sehr viel länger dauern, wenn das Gerüst so solide gemacht ist, und die Laschen so gut angelöthet und angenagelt und so zahlreich sind, daß kein Abreißen derselben eintreten kann. Sollte ein solches vorkommen, so müssen sie sofort wieder reparirt werden; nirgends wohl kommt das englische Sprichwort so zur Geltung: „a stitch in time saves nine", das ist „Ein Stich zur rechten Zeit erspart neun". Wenn man mit der Reparatur zu lange wartet, so faltet sich das Kammerblei, durch sein eigenes Gewicht gezogen, unregelmäßig zusammen, und die Kammer wird dann viel früher arbeitsunfähig. Ganz besonders muß man aber auch darauf achten, daß die am meisten dem Angriff von Säure ausgesetzten Theile des Gerüstes sorgfältig nachgesehen und nöthigenfalls sofort ausgebessert oder erneuert werden, ehe die davon abhängigen Theile der Bleikammer selbst ihren Halt verloren haben und zusammengesunken sind. Dies wird am meisten nöthig sein an den Ein- und Austrittsstellen der Verbindungsröhren, an den Stellen, wo Säure abgehebert wird etc. Vor Allem ist es auch nöthig, sich gegen den Wind zu schützen, und etwa defecte Stellen in der bretternen Behausung und dem Dache der Kammern prompt auszubessern; ein heftiger Sturm kann die Laschen von einer ganzen Kammerseite auf einmal abreißen, resp. das ganze Gerüst schief drücken. Um immer gut nachsehen und repariren zu können, soll man mit der Breite der Gänge um und zwischen den Kammern nicht zu sehr geizen; 1,5 m wird dazu wohl immer ausreichen.

Unter normalen Umständen nahm man früher an, daß eine Kammer durchschnittlich 8 bis 10 Jahre dauert, wobei sie natürlich in den letzten Jahren schon viel Reparaturen durchzumachen haben wird. Seitdem man jedoch die Kunst des Baues und vor Allem der Behandlung der Kammern besser versteht, ist ihre Lebensdauer bedeutend verlängert worden. Auf dem Continent, wo man sie gewöhnlich nicht so sehr wie in England anstrengt, dauern die Kammern gewöhnlich weit länger als oben angegeben, nämlich 20 bis 30 Jahre; aber auch in England trifft man dies in manchen Fabriken an, wo die Kammern mit mehr Rücksicht auf Dauer als auf Ersparniß bei der ersten Anlage errichtet sind.

Ohne allen Zweifel dauert unter sonst gleichen Umständen eine Kammer um so länger, je weniger heiß sie geht; weniger in Folge der Hitze selbst, als der Intensität der inwendig vor sich gehenden Reactionen, die eben die Hitze hervorbringen; dann aber auch dadurch, daß in der Wärme alle chemischen Einflüsse auf die Kammer viel stärker einwirken. Es ist nur eine andere Ausdrucksweise für diese Thatsache, wenn wir sagen, daß eine Kammer um so kürzere Zeit dauert, je weniger Salpeter wir hineinschicken und je mehr Säure wir darin machen.

Bei im Freien befindlichen Kammern pflegt die Decke zuerst schadhaft zu werden, dann die in die Bodensäure eintauchenden Ränder und die schmalen Seiten; der Boden bleibt bis zuletzt dicht, außer wenn Salpetersäure an ihn gekommen ist; letzteres kann bei fehlerhaftem Betriebe gerade auch in der letzten

Kammer vorkommen, wo bei zu großer Verdünnung sich Salpetersäure neu bilden kann.

Specielle Beobachtungen über die Abnutzung von Kammern sind von Burgemeister gemacht worden (Chem. Zeit. 1889, S. 1633). Ein System von zwei Kammern war $23^3/_4$ Jahre in Arbeit gewesen, während welcher Zeit die größere Kammer 32 Monate mit Schwefel und 178 Monate mit Pyrit (zuerst westphälischem, dann Rio Tinto) gearbeitet und 75 Monate stillgestanden hatte. Die Bleidicke war anfangs 2,57 mm gewesen; am Schluß der Periode betrug sie durchschnittlich nur 1,88 mm, also 0,69 mm oder 26,8 Proc. Verlust. Der in die Säure eintauchende Theil der Seiten war am meisten abgenutzt; nächstdem die Stellen, wo das Blei doppelt lag oder wo es durch Holzwerk gegen Abkühlung geschützt war. Daher erscheint es am besten, die Fugen auswendig zusammenzulöthen, weil in diesem Falle der innere Theil des Ueberstandes zuerst weggefressen wird, ohne die Löthnaht zu beschädigen; macht man die Naht inwendig, so ist der Ueberstand auswendig lose, und sowie der innere Theil weggefressen ist, muß die Kammer lecken. Der Kammerboden leidet am wenigsten. Eine kleine, zwischen dem Gloverthurm und der großen Kammer stehende Kammer, welche heißer ging (von 65 bis 90°), hatte in 120 Betriebsmonaten schon 17,65 Proc. der Bleidicke verloren.

Wenn eine Kammer so viel Reparaturen und neue Flecke kostet, daß es nicht mehr lohnend erscheint, und namentlich wenn man trotz alledem das Entweichen von Gas daraus nicht mehr hindern kann, weil der Löcher und Risse zu viele sind, dann ist es eine sehr schlechte Oekonomie, sie nicht sofort abzureißen, denn das Ausbringen an Säure wird darin ebenfalls sehr schlecht sein. Man stellt dann eine temporäre Verbindung zwischen den beiden sie auf beiden Seiten einschließenden Apparaten her, arbeitet zunächst alle in der Kammer befindliche Säure auf, soweit sie auslaufen will, schneidet ein Loch in ihre Seite und läßt durch mit Gummistiefeln versehene Leute den auf ihrem Boden befindlichen Schlamm auf eine Stelle zusammenschaufeln, wobei man gewöhnlich noch eine ziemliche Menge von Säure aus ihm ablaufend bekommen wird. Darauf schafft man den Schlamm heraus; am einfachsten, wenn der Raum unterhalb der Kammer frei ist, indem man einen durch Lehmdämme abgegrenzten Raum herstellt, ein Loch in den Kammerboden schneidet und den Schlamm herunterkehrt. Geht dies nicht an, so muß man ihn in viel mühsamerer Weise seitlich aus der Kammer herausschaffen, wobei man ihn gewöhnlich erst mit Sägespänen verdickt, wohl auch mit Wasser etwas abwäscht und die resultirende verdünnte Säure irgendwie verwendet. Jedenfalls wird der Schlamm dann in einem Flammofen getrocknet, zuweilen mit Zusatz von etwas Kalkhydrat, um das Entweichen von sauren Dämpfen zu verhindern. Gewöhnlich verbreitet die Operation trotzdem einen sehr unangenehmen Geruch, wohl von Arsen, Selen ꝛc. Der getrocknete Schlamm, dessen Hauptbestandtheil Bleisulfat ist, wird entweder in einem kleinen Schachtofen mit Koks auf metallisches Blei verschmolzen, oder, was sich meist besser lohnen wird, an Bleihütten abgegeben.

Nach dem Herausschaffen des Bleischlammes wird das Kammerblei von dem Gerüst abgelöst und die ganzen, guten Stücke werden als Walzblei für spätere Ver-

wendung zusammengerollt; das dazu nicht taugliche wird in einem eisernen Kessel geschmolzen und nach Abschäumen des Gekrätzes in die gewöhnlichen Formen gegossen und an die Bleiwalzwerke abgegeben. Bei Zusammenrechnung des erhaltenen Bleies, Gekrätzes und Bleisulfates wird man ungefähr neun Zehntel oder noch mehr des ursprünglichen Kammergewichtes wieder erhalten; der Rest ist mit der fabricirten Säure in einer oder der anderen Gestalt fortgegangen.

Wenn das Kammergerüst sehr solide gebaut war, so verträgt es gewöhnlich, mit einigen Ausbesserungen und Auswechselungen schadhafter Balken, die Errichtung einer zweiten, manchmal sogar einer dritten Bleikammer. Natürlich wäre es auch hier schlechte Oekonomie, wenn man irgend einen Zweifel hegt, ob das Gerüst auch lange genug dauern wird, die Gefahr zu laufen, eine Kammer vor ihrer Zeit, also ehe das Blei abgenutzt ist, nur des Gerüstes wegen abreißen zu müssen.

Größe und Form der Kammern.

Was die Größe der Kammern betrifft, so wechselt diese ganz außerordentlich. Ganz abgesehen von den „Tambours“ und „Vorkammern“ des französischen Systems, welche neuerdings mehr abkommen, findet man als eigentliche Hauptkammern solche von nicht mehr als 300 cbm, dagegen andere von 4000 cbm. Die kleinen Kammern werden jetzt gar nicht mehr als Hauptkammern gebaut und man kann als den gewöhnlichen Inhalt einer Schwefelsäurekammer jetzt 800 bis 2000 cbm annehmen, und zwar eher nach der größeren als nach der kleinen Seite hin. Die kleinen Kammern kosten verhältnißmäßig mehr; man glaubte früher, daß sie keine dem entsprechenden Vortheile bieten, aber nach den neueren, unten zu entwickelnden Ansichten über die Bildung der Schwefelsäure in den Kammern wird man diese Ansicht ändern müssen.

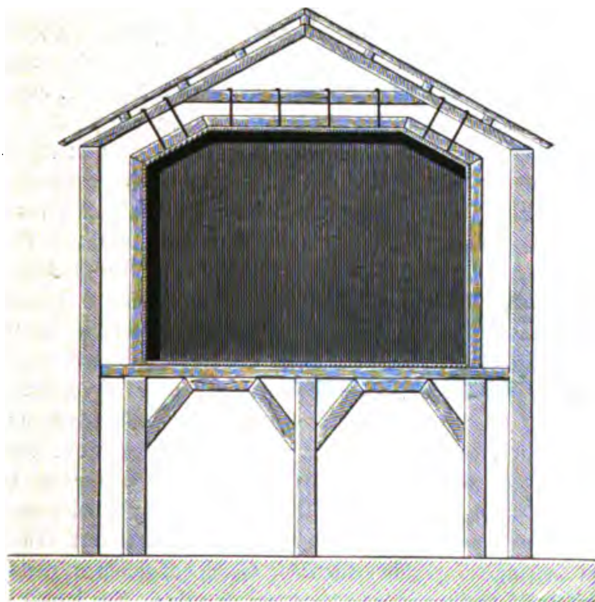
Die Form der Kammern ist fast immer die eines langen Canals von annähernd quadratischem Querschnitt. An einigen Orten hat man, um Blei zu sparen, die Kammern bis 18 m weit gemacht; aber dies ist durchaus nicht zu empfehlen. Es verursacht Schwierigkeiten bei der Construction des Kammergebälkes; was aber schlimmer ist, das Ausbringen an Säure in solch weiten Kammern ist nicht so gut wie bei der gewöhnlichen Weite von 6 bis 9 m. Man versteht dies auch leicht, da bei so großem Querschnitt die Gase sich nicht genügend mischen, und nicht genügende Berührungs- und Abkühlungsoberfläche vorhanden ist.

Um Blei zu sparen, sind die Kammern der chemischen Fabrik Rhenania in der in Fig. 142 dargestellten Weise erbaut, d. h. mit Abschneidung der oberen Kanten, so daß sie dem Dachwinkel folgen. Dies gestattet, die größte mögliche Kammerhöhe in einem Gebäude unterzubringen, und es wird auch behauptet, daß die „todten Winkel“ gewöhnlicher Kammern dadurch vermieden würden. Auch ist die Abnutzung hier geringer als bei scharfen Kanten (vgl. oben S. 327).

Die gewöhnliche Breite von Bleikammern ist selten unter 6 m oder über 9 m; ihre Höhe schwankt meist zwischen 5,3 und 7,5 m. Die Länge von Hauptkammern ist selten unter 30 m, kann aber auf 60 oder 90 m steigen. Nebenkammern (tambours) sind weit kürzer.

H. A. Smith versuchte in einer 1873 erschienenen Schrift über die Chemie der Schwefelsäurefabrikation zu beweisen, daß der obere Theil der Schwefelsäurekammern gar keine Arbeit thue, und daß Kammern von 0,9, 1,8 oder höchstens 2,4 m Höhe die besten Ergebnisse liefern würden. Seine Versuche und Schlüsse sind in der 1. Aufl. d. W. I, 260 bis 263 als irrig nachgewiesen worden. Im Gegentheil werden wir annehmen müssen, daß gerade im oberen Theile, wo Luftkühlung herrscht, die Schwefelsäurebildung stärker als im Centrum sein wird, was freilich für die Gestalt der Kammer auf denselben Schluß führen könnte, wie ihn Smith aus irrigen Prämissen zog. Ein zu Oker gemachter Versuch mit

Fig. 142.



Smith'schen Kammern soll keinen Erfolg gehabt haben; Näheres darüber ist mir nicht bekannt.

Eine ganz eigenthümliche Kammerform ist die von E. und T. Delplace beschriebene (Engl. Pat. Nr. 5058, 1890). Sie theilen die aus dem Gloverthurme kommenden Gase von vornherein in zwei Ströme und lassen diese dann in eine ringförmige Kammer strömen, in welcher durch die fortwährende Zugänderung die Gase sich gut durchmischen. — Was hierdurch gewonnen wird, wird wohl durch die Verminderung der Kühlfläche mehr als verloren; ganz abgesehen von der sehr theuren und unbequemen Construction. Neuerdings soll die Kühlung durch Anbringung eines Zuges in der Mitte verstärkt worden sein. Einige Fabriken haben dieses System wirklich eingeführt. Bei der Neuheit der Sache ist ein abschließendes Urtheil über dieses System zur Zeit noch nicht zu geben; die besten dem Verfasser bekannten Praktiker wollen davon durchaus nichts wissen.

Kammersysteme.

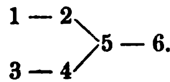
Wir haben bisher immer nur von einer Bleikammer gesprochen, und es findet sich auch nicht selten, daß nur eine solche vorhanden ist. Allerdings spricht Scheurer-Kestner (Wurtz, Dict. de Chimie, 3, 147) von einer einzigen Kammer von 4000 cbm Inhalt und giebt es als die Erfahrung mehrerer Fabriken, daß die Zerlegung des Systems in mehrere Kammern durchaus unnütz sei. Weit gewöhnlicher aber sind mehrere Kammern zu einem Systeme vereinigt, was schon darum einen Vortheil gewährt, weil dann bei Umbau einer Kammer nicht das ganze System still zu liegen braucht; sie sind dann durch Röhren oder eckige Canäle von Blei mit einander verbunden. Die Röhren sind den eckigen Canälen vorzuziehen, weil sie ohne ein Gerüst angelegt werden können und sich besser halten. Sie müssen dann aber von starkem Blei angefertigt sein, mindestens 4 mm, besser 5 mm dick, und hier und da mit eisernen Reifen umgeben sein, zwischen denen und den Röhren sich hölzerne Dauben befinden, um die Form der Röhren recht gut zu erhalten. Bei einer Bleistärke von 6 mm können diese fortfallen. Die Fig. 143 wird dies deutlicher machen. Die eisernen Reifen können sehr gut zum Aufhängen der Röhren an Balken und dergl. dienen. Die Weite des Rohres, welches die Gase in die erste Kammer einführt, sei es aus dem Gloverthurm oder direct aus den Kiesbrennern, richtet sich natürlich nach der Menge der zu bewältigenden Gase. Bei einer Ladung von bis 7 Tonnen Pyrit täglich genügt 0,60 m Durchmesser; darüber, bis 9 Tonnen, braucht man 0,75 m; darüber 0,9 m; mehr als 10 Tonnen Pyrit täglich wird man kaum für ein einziges System verbrennen. Da sich das Volumen der Gase bei ihrem Fortschreiten verringert, so kann man die Verbindungsröhren zwischen den folgenden Kammern successive etwas enger machen, thut aber immer gut, damit nicht zu geizen, da es gar keinen Schaden thut, wenn die Röhren weiter als nöthig sind, dagegen sehr viel schadet, wenn sie zu eng sind.

Fig. 143.



Darüber, wie man die einzelnen Kammern zu Systemen combiniren solle, herrscht die größte Verschiedenheit der Ansichten. Unter den Hunderten von Schwefelsäurefabriken wird man nur sehr wenige finden, welche darin genau einer anderen gleichen, und in derselben Fabrik, wenn sie mehrere Systeme besitzt, finden sich oft ganz verschiedene Combinationen unter denselben. Als Resultat kann man aber gleich von vornherein hinstellen: daß es fast ganz gleichgiltig ist, wie die Kammern combinirt sind, wenn dieselben nur einmal richtig gebaut sind, also keine zu große Breite und Höhe haben, und wenn sie zweitens einen gewissen Cubikinhalt für eine gegebene Menge von Schwefel oder Pyrit, die zur Verbrennung kommen, besitzen. Innerhalb dieser Grenzen werden dann diejenigen Systeme am besten sein, welche am wenigsten Blei gebrauchen und am übersichtlichsten für den Betrieb angelegt sind. Ferner existirt jedenfalls eine Grenze für

die Größe des ganzen Systemes, aber gerade darüber, wo sie sei, herrscht große Meinungsverschiedenheit. In manchen der großen Fabriken combinirt man neun bis elf Kammern von je 1000 cbm Inhalt, in anderen, ebenso großen, beschränkt man sich auf drei Kammern von je 1200 cbm Inhalt. Dieses letzte ist z. B. der Fall in der Tennant'schen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne, wo eine ganze Anzahl von Systemen von je drei Kammern à 6 m Breite, 5,25 m Höhe (auf einer Seite 5,1, auf der anderen 5,4) und 37,5 m Länge vorhanden sind; für jedes System dienen 18 Kiesöfen à 355 kg tägliche Ladung. Bei Allhusen's sind (in einem Theile der Fabrik) je drei Kammern, jede von beinahe 2000 cbm Inhalt, so combinirt, daß zwei derselben mit ihrer eigenen Kiesofenreihe versehen sind (working chambers), aber gemeinschaftlich in eine dritte münden; zusammen hat man also 6000 cbm. Gewöhnlicher aber geht das Gas durch alle drei Kammern hinter einander. Ein sehr gewöhnliches System ist eines von vier Kammern hinter einander, jede von 6 × 6 × 30 oder 40 m; oder von fünf Kammern gleicher Größe, von denen zwei mit ihren eigenen Kiesbrennern versehen sind und erst in je eine andere, und diese letzten zusammen in die fünfte münden; auch bei sechs Kammern arbeitet man noch bei Allhusen's in dieser Art:

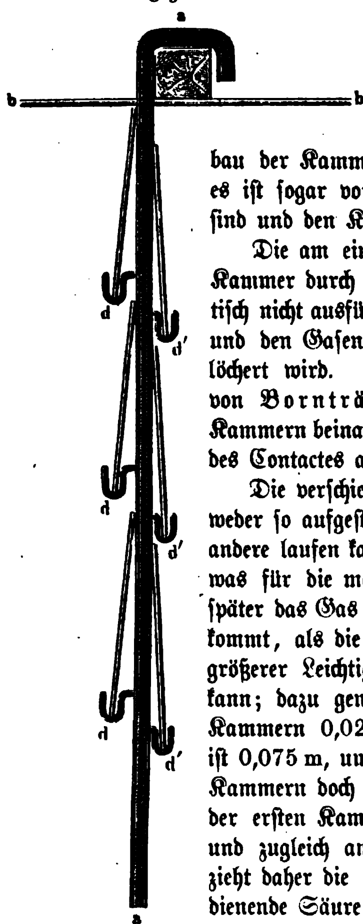


Im Allgemeinen ist es anzurathen, nicht gar zu viele Kammern zu combiniren, und die Systeme nicht zu groß zu machen. Ueber 6000 cbm sollte man gewiß nicht gehen; sonst werden alle Verbindungsröhren ꝛc. zu groß, die Hitze wird ebenfalls in der ersten Kammer zu stark und etwaige Störungen des Processes verbreiten sich über eine zu große Oberfläche. Auf der anderen Seite hat man mit einem Systeme unter 4000 cbm dieselbe Arbeit wie mit einem größeren und wird also, wenn man viel weniger Kammerraum hat, theurer arbeiten, und wegen der ungefähr gleichen Größe aller Hülfsapparate auch eine kostspieligere Anlage haben. Auch sind bei größeren Kammersystemen Störungen im Salpeter- und Dampfverbrauche, im Zuge u. s. w. schon fühlbar, ehe die Gase am Ende des Systems angekommen sind, so daß man sie verbessern kann, ehe großer Schaden geschehen ist.

Ein eigenthümliches System war einige Zeit lang in der Fabrik von Gebr. Schnorf zu Uetikon am Züricher See ausgeführt. Hier war jedes Kammersystem nur aus einer großen, 100 m langen Kammer erbaut; es befanden sich aber in dieser zwei Scheidewände von Glas, welche sie factisch in drei Kammern theilten, von folgender Construction (s. Fig. 144 a. f. S.). Quer über die Kammer ist eine Reihe von eisernen Gasröhren *a* von etwa 25 mm Durchmesser, außen mit Bleirohr überzogen, senkrecht aufgestellt, durch die Kammerdecke *b* durchgeführt und durch Umbiegen an einem der Deckbalken *c* aufgehängt. In senkrechten Entfernungen von je 60 cm befinden sich daran Bleihaken *d d*, und auf der anderen Seite der Röhre eben solche *d' d'* etwas tiefer. (Diese Haken dürfen nicht aus Blech gebogen sein, da sie sich sonst zu leicht biegen, sondern müssen aus Blei gegossen sein.) In diesen sind lose Glastafeln von 60 × 75 cm aufgestellt,

welche zwischen einander Spalten von 20 bis 30 mm Weite lassen, durch welches sich die Gase durchzwängen müssen; sie sollen dadurch besser gemischt werden, als wenn die Kammer ganz ungetheilt wäre. Diese Glasscheidewände, welche die 100 m lange Kammer in drei Kammern von je 33,3 m zerlegt, sind durchaus nicht mit den S. 343 angeführten Glastafeln zu verwechseln, mit welchen Ward seine canalförmigen Kammern ganz ausfüllen wollte, um die „Condensation“ an ihrer Oberfläche auszunutzen. Aber auch das beschriebene System scheint keine großen Garantien für Stabilität zu bieten, und es ist eine Thatsache, daß man dort und in anderen Fabriken solche früher bestandene Scheidewände von Glas beim Neubau der Kammern als ganz unnütz wieder beseitigt hat; es ist sogar vorgekommen, daß sie ganz zusammengestürzt sind und den Kammerboden durchschnitten haben.

Fig. 144.



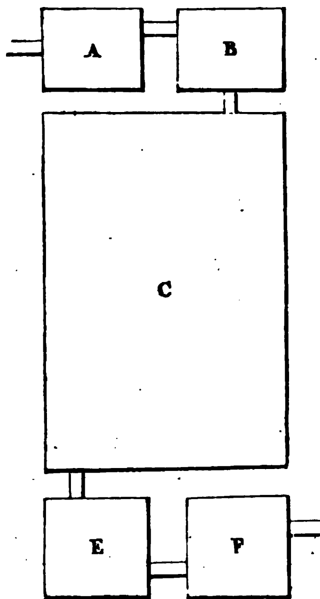
Die am einfachsten scheinende Eintheilung einer langen Kammer durch inwendige Scheidewände von Blei ist praktisch nicht ausführbar, weil das von allen Seiten der Wärme und den Gasen ausgesetzte Blei in sehr kurzer Zeit durchlöchert wird. Aus demselben Grunde ist der Vorschlag von Bornträger (Chem. Ind. 1885, S. 386), in den Kammern beinahe horizontale Scheidewände zur Vermehrung des Contactes anzubringen, praktisch nicht durchführbar.

Die verschiedenen Kammern eines Systems werden entweder so aufgestellt, daß die Säure beliebig aus einer in die andere laufen kann, also auf derselben Horizontalebene, oder, was für die meisten Fälle zweckmäßiger ist, so, daß jede später das Gas empfangende Kammer etwas höher zu stehen kommt, als die vorhergehende, damit man die Säure mit größerer Leichtigkeit den umgekehrten Weg machen lassen kann; dazu genügt bei vollkommen horizontal aufgestellten Kammern 0,025 bis 0,050 m Niveauunterschied; sicherer ist 0,075 m, um bei sehr verschiedenem Säureniveau in den Kammern doch Fall nach der ersten Kammer zu haben. In der ersten Kammer wird nämlich die Säure am stärksten und zugleich am freiesten von salpetriger Säure, und man zieht daher die zum Gebrauch, Verkauf oder Concentration dienende Säure aus dieser ersten Kammer ab, sei es continuirlich oder in Absätzen. Der Ausfall in ihrer Säure wird zum Theil durch in ihr neu gebildete ersetzt, zum Theil aber durch die schwächere Säure, welche aus den anderen Kammern hineinfließt und sich dabei verstärkt. Natürlich fällt dies alles fort, wo es nur eine Kammer giebt; aber auch da wird die Säure am Eintrittsende der Gase am stärksten sein.

Wir haben bis jetzt im Allgemeinen nur von Systemen gesprochen, wobei alle Kammern gleich groß sind, und es ist diese Anordnung, welche in England

von jeher üblich gewesen ist, neuerdings auch auf dem Continente gewöhnlicher geworden, selbstverständlich mit Ausnahme solcher Fälle, wo man etwa eine Kammer aus localen Rücksichten nicht so lang machen kann als die anderen. Das frühere französische Kammersystem, wie es auch in den deutschen Fabriken früher das übliche war und zum Theil noch jetzt ist, unterscheidet sich von dem obigen dadurch, daß eine „große Kammer“ *C* (Fig. 145) vorhanden ist, welche am tiefsten von allen liegt, nebst einigen kleineren Kammern in höherem Niveau, theils als Vor-, theils als Nachkammern. Es soll z. B. die erste Vorkammer *A* (tambour) dazu dienen, die „Nitrose“ (s. u.) durch heißes Wasser von ihrer salpetrigen Säure zu befreien; die zweite *B*, um frische Salpetersäure einzuführen, der dritte und vierte Tambour *E* und *F*, diejenigen hinter der großen Kammer, sollten nur zur Vollendung der Reactionen dienen.

Fig. 145.



In Südfrankreich findet man nach Favre (Monit. Scient. 1876, p. 272) fast immer eine große Kammer und zwei Nachkammern, gewöhnlich von einem Gesammtinhalt von 4000 cbm. Die Hauptkammer besitzt 45 × 8 m Grundfläche und 6 m Höhe bis 33,2 × 4,8 m Grundfläche auf 6,6 m Höhe; man findet die ersteren Dimensionen vortheilhafter, was mit den englischen Erfahrungen stimmt.

In Außig hat die Hauptkammer jedes Systemes 60 m Länge auf 7,5 m Breite; dazu gehört eine kleine Vorkammer, theils zur Einführung der Salpetersäure, wenn diese nicht direct durch den Gloverthurm eingeführt wird, theils zur Auffangung der unreinsten, am meisten mit Flugstaub beladenen Säure; außerdem zwei kleine Nachkammern, deren letzte gar keinen Dampf empfängt; diese dienen wesentlich zur Abkühlung der Gase, ehe sie in den Gay-Lussacthurm treten.

Das in Oker für am ökonomischsten gehaltene Kammersystem ist folgendes: zwei Vorkammern à 127 cbm und 106 cbm, eine Hauptkammer von 1459 cbm, eine (nicht mit Wasserdampf gespeiste) Nachkammer von 162 cbm. Die Hauptkammer ist am Boden durch Scheidewände von 1 m Höhe in fünf Abtheilungen zerlegt. Die Kammern sind sämmtlich 5,25 m breit und 5,24 m hoch; Gesammtinhalt jedes Systemes ist 1854 cbm. Von der früheren (anderweitig noch zu findenden) Einrichtung, die Nachkammern (Trockenkammern) in der zweiten Etage des Gebäudes über den Hauptkammern anzubringen, ist man wegen der bei Reparaturen entstehenden Schwierigkeiten wieder abgekommen. Die verschiedenen Kammern communiciren durch 0,44 m weite Röhren, welche die Gase in etwa zwei Drittel der Kammerhöhe zuführen und in einem Drittel der Höhe abführen (Bräuning, a. a. O., S. 136).

Manche Fabrikanten gehen von der Ansicht aus, daß alle Vorkammern verwerflich seien, weil die Kammerarbeit am besten vor sich gehe, wenn für die Reactionen sofort ein großer Raum geboten werde; sie wenden also an erster Stelle eine große Hauptkammer und dann noch eine oder zwei Nachkammern an. In einer großen nordfranzösischen Fabrik werden z. B. zwei Drittel des gesammten Kammerraumes auf die erste, zwei Neuntel auf die zweite und ein Neuntel auf die letzte Kammer verwendet; ebenso in Uetikon.

Die Anbringung von kleinen Vor- und Nachkammern bedingt immer einen größeren Bleiverbrauch, und hat nur dann einen rechten Sinn, wenn diesen Kammern eine besondere Function zugetheilt wird. So war z. B. früher, ehe man Gloverthürme anwendete, eine Vorkammer darum von Nutzen, weil sie zur Aufhaltung von Flugstaub diente, die Gase abkühlte und dadurch die große Kammer schonte. Auch war es damals gut, die freie Salpetersäure, sowie die Nitrose in eine solche Vorkammer einzuführen, weil bei der Denitrirung durch Dampf ꝛc. schnellere Abnutzung und zufällige Beschädigungen vorkamen. Heute, wo man mit Gloverthurm arbeitet, braucht man keine Vorkammer, außer, wo es ganz besonders auf vollständige Abhaltung von Flugstaub ankommt. Eine Nachkammer ist dagegen zum Trocknen und Abkühlen des Gases, ehe es in den Gay-Lussac-Thurm geht, sehr nützlich, wenn das Leitungsrohr nicht lang genug ist, um diese Functionen auszuüben.

Den größeren Bleiverbrauch bei kleinen Kammern kann man sich am besten an einem concreten Beispiele klar machen. Eine Kammer von 30 m Länge, 6 m Breite und 6 m Höhe, wie sie hier empfohlen ist, hat 1080 cbm Inhalt und 768 qm Oberfläche. Ein Tambour von 5 m Länge, 3 m Breite und 3 m Höhe dagegen hat 45 cbm Inhalt und 78 qm Oberfläche; es werden also auf eine Kammer der ersten Art gerade 24 Tambours der zweiten Art dem Inhalte nach gehen, während ihre Oberflächen im Verhältnisse von 9,9 : 1 stehen, so daß im Verhältniß zum Inhalte der Tambour $2^1/_2$ mal so viel Oberfläche hat als die große Kammer.

Obwohl aber zweifelsohne ein bestimmter Kammer-Cubus billiger durch wenige große, als durch mehrere kleine Kammern erhalten wird, so kann man doch in dieser Richtung leicht zu weit gehen. Wir haben oben gesehen, daß bei Kammern mit übermäßig großem Querschnitt die Gase nicht gehörig gemischt werden; aber dasselbe gilt auch noch mit Bezug auf die Theilung des Kammerraumes in der Längsrichtung, da jedesmal, wenn die Gase sich in einem verhältnißmäßig engen Leitungsrohr *e* zusammenpressen müssen, um von einer Kammer zur anderen zu gelangen, dies zu einer besseren Mischung führen muß, als wenn die Gase sich durch dieselbe Länge in einer ungetheilten Kammer fortbewegen. Schon aus diesem Grunde erscheint es richtig, den Kammerraum in mehrere Einzelkammern zu zerlegen; wir werden aber weiterhin einen anderen gewichtigen Grund hierfür finden, nämlich den, daß die für die Reactionen des Kammerprocesses nöthige Abkühlung durch die Berührung der Gase mit den Endwänden der Kammern befördert wird.

(Wenn wir hier und sonst von „Kammergasen“ sprechen, so schließen wir darunter nicht nur die Dämpfe von Wasser, salpetriger Säure ꝛc., sondern

auch die Nebel von flüssiger Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure ein, welche in der Kammeratmosphäre schweben.)

Auf Grund der von mir (theilweise zusammen mit Näf) festgestellten experimentellen und theoretischen Thatsachen schlägt Schertel (Chem. Ind. 1889, S. 80) direct vor, die Zahl der Kammern zu vervielfältigen, indem man sie kürzer macht. Bode (Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 11) schlägt nach demselben Princip Kammern von der halben gewöhnlichen Länge, aber der doppelten gewöhnlichen Breite (von 13 m) vor, was aber kaum überwindbare praktische Schwierigkeiten hat. Schertel beschreibt auch (Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. im Königr. Sachsen 1890, S. 148; im Auszuge Chem. Ind. 1891, S. 249) Versuche, welche in Freiberg mit einer Theilung der Kammern gemacht wurden, und wobei sich eine entschiedene Mehrproduction herausstellte, allerdings mit etwas Mehrverbrauch an Salpeter. Dieser Versuch war aber sehr unvollkommen; man theilte nur eine der Kammern durch zwei innere Trennungswände in drei Abtheilungen, wobei die Abkühlungswirkung bei einer vollständigen Trennung in drei isolirte Kammern nicht auftreten konnte, und die genügende Verdünnung zur Vermeidung des Ueberganges von N_2O_3 in die Bodensäure nicht gegeben war. Auch die Haltbarkeit solcher inneren Wände wird sicher keine große sein. Noch entschiedener war die Mehrproduction bei den von Retter (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4) beschriebenen Versuchen, wo nach Theilung eines Einkammersystems in zwei Kammern eine Mehrproduction von 40 Proc. Säure für denselben Cubikraum erzielt wurde. Dies ist eine eclatante Bestätigung meiner Ansichten, wie sie im 9. Capitel entwickelt sind.

Wenn, wie gewöhnlich, das Kammersystem aus mehreren Kammern besteht, so fragt es sich, wie man dieselben mit einander verbinden soll. Eines ist dabei sicher, nämlich daß die Verbindungsröhren an den Schmalseiten (Endwände) einmünden müssen, damit die Gase durch die ganze Länge der Kammern hindurchstreichen und keine todten Winkel übrig bleiben. Aber es fragt sich weiter, in welchem Theile des Kammerquerschnitts die Verbindungsröhren aus- und eintreten sollen. Man stimmt allgemein darin überein, daß das Gas in die erste Kammer oben eintreten muß. Manche fahren in der Weise fort, daß sie am entgegengesetzten Ende der Kammer das Gas unten herausführen und es in die nächste Kammer wieder oben einführen. Andere behaupten ebenso entschieden, daß dies falsch ist, daß das Gasrohr vielmehr aus der Kammer oben austreten und in die nächste unten eintreten müsse. Wieder andere behaupten, daß es gar nicht darauf ankomme, wo das Gas ein- und austritt, und daß es daher am einfachsten sei, gerade Verbindungsröhren etwa in der Mitte der Endwände anzubringen. Die letzterwähnte Ansicht wird durch die Praxis einiger der größten und bestgeleiteten Fabriken gestützt und sie stimmt sehr gut zu den Untersuchungen von Lunge und Näf, welche fanden, daß die Zusammensetzung der Gase unten und oben in der Kammer in einem bestimmten Querschnitt nicht erheblich differirt, so daß es gleichgiltig sein muß, an welcher Stelle die Verbindungsröhren angebracht werden.

Man findet auch manchmal mehrere kleine Verbindungsröhren statt einer großen. Dies scheint sehr richtig und ist eine theilweise Verwirklichung der

weiter unten genauer erklärten Vorschläge zur Verbesserung des Kammerganges; es wird erstens zu einer noch besseren Durchmischung der Gase und Nebel dienen, und wird ferner eine größere Kühl- und Anpralloberfläche als ein einfaches Rohr bieten. Auch werden sich dabei „todte Ecken“ in der Kammer am leichtesten vermeiden lassen.

Cubikinhalt der Kammern.

Der gesammte Cubikinhalt eines Kammersystems muß in einem gewissen Verhältnisse zu der in ihm zu producirenden Menge Schwefelsäure stehen; jedoch ist dieser Gegenstand nicht so einfach, wie er gewöhnlich behandelt wird, sondern hängt von verschiedenen, ihn modificirenden Umständen ab. Allgemein nimmt man, und jedenfalls mit Recht, an, daß man bei der Verbrennung von Schwefelkies einen größeren Kammerraum brauche als bei Schwefel; die Gründe davon sind oben S. 286 entwickelt worden, wo wir auf das Verhältniß 1 : 1,314 gekommen sind. Aber welches das absolute Maß, sei es für Schwefel, sei es für Pyrit, ist, darüber gehen die Ansichten weit auseinander. Jedenfalls muß man nicht, wie dies gewöhnlich geschieht, nur die Kammern selbst in Rechnung ziehen; die Verbindungsröhren, wenn sie sehr lang sind, vor Allem aber der Glover- und der Gay-Lussacthurm ersparen ebenfalls Kammerraum, und zwar in viel größerem Verhältnisse, als ihrem Cubikinhalte entspricht.

Ferner ist auch die Menge des verbrauchten Salpeters sehr wesentlich; innerhalb gewisser Grenzen kann man annehmen, daß bei gesteigertem Salpeteraufwand ein geringerer Kammerraum ausreicht.

Zum Theil daraus mögen sich die weit auseinander gehenden Ansichten über diesen Gegenstand erklären, aber nicht ganz; denn man findet z. B. am Tynefluß Fabriken, welche bei sonst gleichbleibender allgemeiner Construction der Apparate und aus gleichem Pyrit, sowie bei nahezu gleichem Aufwand von Salpeter dasselbe Ausbringen erzielen, wie ihre Nachbaren mit einem um die Hälfte größeren proportionalen Kammerraume. Der Vergleichbarkeit wegen seien im Folgenden alle Angaben auf denjenigen Kammerraum in Cubikmetern reducirt, welcher für die tägliche Verbrennung von einem Kilogramm Schwefel erfordert wird, wobei im Pyrit, außer wo es ausdrücklich anders angeführt ist, nicht der wirklich verbrannte, sondern der in der Beschickung enthaltene Schwefel berechnet ist.

Nach Schwarzenberg (Technologie ꝛc. S. 396) stellte sich bei einem, allerdings sehr kleinen Kammersysteme (von nur 974 cbm Rauminhalt) und bei Verbrennung von Rohschwefel das passendste Verhältniß = 2 cbm Kammerraum für 1 kg Schwefel heraus, bei Verbrauch von mindestens 6 Proc. Natronsalpeter (ohne Gay-Lussacthurm). Man solle aber bis 1,79 cbm herabgehen können, und in größeren Fabriken noch viel mehr, z. B. bei einem Kammersystem von 2225 cbm auf 1,43 cbm, bei 1500 cbm auf 1,54, in verschiedenen französischen Fabriken auf 1,50 bis 1,00 cbm, aber im letzteren Falle mit größerem Aufwand an Salpeter oder Verlust an Schwefelsäure, so daß dies nicht maßgebend sein könnte. Knapp giebt (außer obigen Angaben) auf S. 337 seines Lehrbuchs

der chem. Technologie 1, Thl. 2 auch noch (ohne Quellenangabe) 1,08 bis 1,44 cbm an. Abweichend von diesen Angaben bei Schwarzenberg und Knapp ist eine anscheinend authentische Nachricht in dem Rapport du Jury International (1867) 7, 18, wonach Fournet in Bordeaux mit einem Kammersysteme von nur 400 cbm täglich 500 kg Schwefel verbrennt, allerdings mit Hülfe von mehreren mit Kokes gefüllten Röhren, um die Gase besser zu mischen; dabei will er sogar ein Ausbringen von 300 Monohydrat auf 100 Schwefel bekommen haben.

Für Pyritschwefel ist nach Schwarzenberg (a. a. O. S. 431) das theoretische Verhältniß, wenn man für Rohschwefel 2 cbm Kammerraum annimmt, $2 \times 1{,}314 = 2{,}628$ cbm, ohne Berechnung des im Pyrit zurückbleibenden; oder bei Annahme von 1,79 cbm Kammerraum für Rohschwefel, wie in größeren Fabriken, 2,352 cbm. Dies scheint aber sehr hoch, selbst wenn man von der kleineren Zahl für den im Abbrand bleibenden Schwefel abrechnet, wodurch man auf 2,156 cbm noch $^1/_{12}$ kommt. Nach Bode (Anmerkung in seiner Uebersetzung von Smith's Chemie der Schwefelsäurefabrikation) soll ein in Deutschland für Kiesbetrieb öfter angenommener Satz der sein, daß auf 100 Zollpfund Schwefelsäure von 66° B. (84° D.), welche in 24 Stunden zu produciren sind, 1000 rhein. Cubikfuß gleich 31 cbm Kammerraum bewilligt werden, mit Verbrauch von $2^1/_4$ Pfund Salpetersäure von 36° B. (33° D.) auf 100 Pfund Schwefelsäure von 66° B. 100 Zollpfund, gleich 50 kg Schwefelsäure von 66° der gewöhnlichen Baumé-Aräometer sind höchstens 47 kg Monohydrat, und bei einer gut zu nennenden Ausbeute von 280 Thln. desselben auf 100 Thle. des in der Beschickung von Pyrit enthaltenen Schwefels entspricht obige Menge 16,8 kg Schwefel, d. h. auf 1 kg Schwefel kommt 1,85 cbm Kammerraum, also schon viel weniger als nach Schwarzenberg's niedrigster Berechnung, aber immer noch viel mehr als wirklich nöthig. Der Salpeterverbrauch, umgerechnet auf die Procente von 95 procentigem Natronsalpeter per 100 beschicktem Schwefel, kommt in obiger Angabe von Bode auf 4,75 Proc., eine bei Anwendung des Gay-Lussacthurms damals ziemlich normale Menge, welche freilich neuerdings zu hoch erscheint.

Von englischen Fabriken sind dem Verfasser folgende Kammerräume bekannt: auf jedes Pfund (453,6 g) in 24 Stunden beschickten Schwefels

	I.	II.	III.	IV.	V.
	28	25	20	18	16 Cubikfuß
oder per Kilogramm:	1,747	1,560	1,247	1,123	0,998 cbm.

Von diesen Räumen werden I. und II. selbst von den in den betreffenden Fabriken angestellten Chemikern für unnöthig groß gehalten (derselbe Kammerraum fand sich auch in einer 1864 mit 30 procentigem irländischen Kies arbeitenden Fabrik, wo er wohl nicht zu groß war), III. wird in der neuen Tennant'schen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne und sonst in vielen guten Fabriken angewendet, IV. und V. finden sich in Fabriken, welche ebenso gutes Ausbringen an Schwefelsäure, und keinen höheren Salpeterverbrauch (3 bis 4 Proc. vom Schwefel) haben. Nach diesen englischen, auf sehr viele Systeme gestützten Erfahrungen darf man wohl annehmen, daß bei Anwendung von Glover- und

Gay-Lussacthurm ein Kammerraum von 1,2 cbm pro Kilogramm beschickten Schwefels im Pyrit vollkommen ausreicht, und daß man ohne Schaden auf 1,1, allenfalls sogar auf 1,0 cbm herabgehen kann; letzteres ist aber als das Minimum zu betrachten, welches man unter gewöhnlichen Umständen nicht ungestraft unterschreiten kann. Diese Ansicht des Verfassers stimmt mit einer Angabe von Wright (Chem. News 16, 94), welcher 1,000 bis 1,200 cbm per Kilo Schwefel anführt. Um alle Bedingungen klar zu stellen, will ich erwähnen, daß in sämmtlichen englischen Fabriken, von denen obige Zahlen hergenommen sind, der Querschnitt der Kammern 6 bis $6^1/_2$ m Breite und 5 bis 6 m Höhe ist; die Länge der einzelnen wechselte von 30 bis $52^1/_2$ m, der Cubikinhalt der ganzen Systeme von 4000 bis 6000 cbm; Glover- und Gay-Lussacthürme sind in allen vorhanden; das Ausbringen an Schwefelsäuremonohydrat beträgt 270 bis 288 Thle. auf 100 beschickten (gekauften) Schwefels, der Salpeterverbrauch $3^1/_2$ bis 4 Thle. auf denselben; der Kies ist 46- bis 49 procentiger spanischer oder norwegischer.

Aus den amtlichen Berichten der englischen Alkaliinspectoren kann man ersehen, daß der zur Zeit in England angewendete Kammerraum in ganz außerordentlicher Weise schwankt, und zwar nicht nur darum, weil die sehr kleinen Fabriken meist einen übermäßig großen Kammerraum haben. Ebenso ersieht man daraus, wie irrig die gewöhnliche Ansicht ist, wonach bei Schwefel weniger Kammerraum als bei Pyrit angewendet wird. Ich gebe nur einige wenige (auf metrisches System umgerechnete) Zahlen wieder, indem ich aus den dort einzeln aufgezählten Fabriken Durchschnitte ziehe und dabei alle auslasse, welche gleichzeitig Schwefel und Kies, oder „coal-brasses“, Gasschwefel u. s. w. verbrennen.

Im 20. Bericht, S. 48 und 49 finden wir den Durchschnitt von 18 mit Pyrit arbeitenden Fabriken gleich 1,44 cbm Kammerraum für je 1 kg in 24 Stunden verbrannten Schwefel (Minimum 0,97, Maximum 2,4 cbm); den Durchschnitt von 10 mit Schwefel arbeitenden Fabriken gleich 1,86 cbm (Minimum 1,36, Maximum 2,8 cbm). Im 21. Bericht, S. 20 und 21: 21 Fabriken mit Pyrit, Durchschnitt 1,7 (1,0 bis 2,5); 15 Fabriken mit Schwefel, Durchschnitt 1,64 (1,3 bis 3,0). Auf S. 64 und 65: 22 Fabriken mit Pyrit, Durchschnitt 1,83 (1,08 bis 2,7); 18 Fabriken mit Schwefel, Durchschnitt 1,96 (1,2 bis 2,9). Da jedoch die meisten Fabriken zu klein sind, um eine richtige Idee von der Sachlage zu geben, so wollen wir aus dem 21. Bericht, S. 81 die 15 mittlere und große Fabriken aus dem District von Widnes betreffenden Zahlen, alle auf Schwefelkies bezüglich, welche auch sonst viel Interesse bieten, im Einzelnen mittheilen, nach Umrechnung auf Metermaß und Gewicht (s. Tabelle a. f. S.).

In Südfrankreich sind nach Favre (Monit. Scient. 1876, p. 271) die Verhältnisse folgende: 180 cbm Kammerraum für 1 qm Rostfläche der Kiesöfen, oder, da man täglich 270 kg 40 procentigen Schwefelkies pro Quadratmeter Rostfläche brennt, 150 kg Pyrit für 100 cbm Kammerraum. Dies entspricht 1,66 cbm für jedes täglich chargirte Kilogramm Schwefel im Pyrit. Die Kammersysteme bestehen dort meist aus drei Kammern und haben im Ganzen 4000 cbm Capacität.

Pyritverbrauch pro Woche Tons	Kammerraum pro Kilogramm Schwefel in 24 Stunden cbm	Natronsalpeterverbrauch auf 100 Thle. verbrannten Schwefels	Cubikinhalt der Gay-Lussacthürme auf je 1 Tonne wöchentlich verbrauchten Pyrits cbm	Gesammtsäuregehalt der Austrittsgase in Grammen pro Cubikmeter
175	—	—	—	—
52	1,3	3,50	—	—
350	1,12	5,00	1,88	2,00
210	1,11	4,70	0,53	4,83
125	1,75	4,00	1,03	1,50
98	1,11	4,20	0,90	6,62
240	1,3	4,25	0,70	3,94
250	1,77	3,75	0,45	5,38
150	1,3	—	1,08	1,82
60	1,4	—	0,80	8,95
260	1,38	3,30	0,96	3,68
117	1,3	4,00	1,50	3,00
183	1,25	—	0,60	6,76
70	1,09	—	2,27	1,61
250	1,20	5,00	0,60	4,37
2590	1,30	4,17	1,24	4,19

Summe bezw. Durchschnitt

In einer großen nordfranzösischen Fabrik fand ich im Jahre 1878 0,5, in einer anderen 0,44 bis 0,54 cbm Kammerraum auf 1 kg Pyrit (0,5 auf 1 Pyrit gleich 1,09 auf 1 Schwefel). Diese Angaben beziehen sich auf den Winter, im Sommer brauchte man $1/4$ bis $1/3$ mehr Raum. Neuerdings ist aber in Frankreich mehrfach eine andere Arbeitsweise als „Intensivproduction" aufgekommen, wobei man in den Kammern eine weit größere Menge Salpeter als früher circuliren läßt, den man durch entsprechend große Gay-Lussac- und Gloverthürme wiedergewinnt, und hierdurch auf fast die doppelte Production für denselben Kammerraum kommt, so daß man wenigstens im Winter ein Maximum von Ausbringen und ein Minimum von Salpeterverbrauch mit nur 0,7 cbm Kammerraum pro Kilogramm verbrannten Schwefels erreicht. Wir werden späterhin noch oft auf diese „Intensivproduction" zu sprechen kommen, welche im Jahre 1890 wohl nur auf Frankreich beschränkt war.

Man darf nicht übersehen, daß für das beste Verhältniß von Kammerraum zu verbranntem Schwefel sich nicht eine absolute Zahl festsetzen läßt, sondern mehrere Bedingungen in Betracht zu ziehen sind. Einmal ist es nicht gleichgiltig, ob man mit einem reicheren oder ärmeren Pyrit arbeitet. Der letztere wird verhältnißmäßig immer mehr Luft beanspruchen und ärmere Röstgase liefern, somit auch mehr Kammerraum brauchen. So producirt man z. B. in Oker nach Bräuning bei Abröstung schwefelreicherer Erze täglich 2,85 kg Kammersäure von 50° B. (53° D.) auf 1 cbm Kammerraum, bei schwefelärmeren

Erzen jedoch nur 2 kg Kammersäure. Ersteres entspricht einem Kammerraume von 2,22 cbm, letzteres einem solchen von 3 cbm für jedes Kilogramm wirklich als Schwefelsäure gewonnenen Schwefels. Ferner kommt es sehr darauf an, mit welcher Temperatur die Gase in die Kammern gehen. Je besser sie abgekühlt sind, um so weniger Volumen nehmen sie für ein gleiches Gewicht ein, und um so weniger Kammerraum wird gebraucht werden. Schon aus diesem Grunde nimmt man mit Recht an, daß man bei Vorhandensein eines Gloverthurmes, welcher die Gase sehr gut abkühlt, auf den gleichen Kammerraum mehr Pyrit brennen könne. Auch bemerkt man allgemein, daß man im Winter für den gleichen Kammerraum entweder erheblich mehr Pyrit verbrennen kann, als im Sommer, oder daß man bei gleicher Production mit weniger Salpeter auskommt.

Da das Verhältniß des Kammerraumes zu der Production in verschiedenen Quellen in verschiedener Weise bezeichnet wird, so seien hier einige allgemeine Regeln zur Umwandlung der einzelnen Ausdrucksweisen in einander gegeben. Um die für Cubikmeter pro Kilogramm gegebene Zahl in eine solche zu verwandeln, welche englische Cubikfuß pro englische Pfund ausdrückt, multiplicirt man mit 16. Die Engländer sprechen häufig von Cubikfuß Kammerraum pro Tonne wöchentlich fabricirtes Sulfat; diese Zahl erhält man aus der für Cubikfuß pro Pfund in 24 Stunden verbrannten Schwefels geltenden durch Multiplication mit 75, aus der für Cubikmeter pro Kilogramm Schwefel geltenden Zahl durch Multiplication mit 1200.

Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes.

Die bedeutende, von den gewöhnlichen Bleikammern eingenommene Grundfläche, und das große, für diese Apparate erforderliche Anlagecapital, sowie auch die Kosten der entsprechenden großen Gebäude haben viele Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes oder auch zur gänzlichen Ersetzung der Bleikammern durch billigere Apparate ins Leben gerufen. Ein Weg, auf dem man den für die Schwefelsäurebildungsreactionen erforderlichen Raum erheblich verringern könnte, würde die Anwendung von reinem Sauerstoff statt Luft zur Oxydation des Schwefels sein. Vorschläge in dieser Richtung sind verschiedentlich gemacht worden, so von Terrell, Hogg und Tomlinson (Engl. Pat. von 1871), von Bode (Dingl. polyt. Journ. **216**, 453), von A. und L. Q. Brin (Engl. Pat. Nr. 12 070, 1886), von mir selbst (patentirt in England von Ellice Clark im Jahre 1888). Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß Sauerstoff irgend jemals billig genug fabricirt werden wird, um zur Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure dienen zu können.

Man trifft öfters auf die Meinung, es ließe sich durch Elektrolyse Sauerstoff auf billigem Wege herstellen, indem man den dabei gleichzeitig auftretenden Wasserstoff beim Betriebe der Dynamomaschine verwendet und dadurch den größten Theil der Kosten deckt. Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulh. 1890, p. 276) hat sich das Verdienst erworben, diese Ansicht durch bei einem erfahrenen praktischen Elektriker eingeholte Auskunft gründlich widerlegt zu haben. Ich kann zwar seiner Ansicht nicht beistimmen, daß obiger Vorschlag den Charakter

eines perpetuum mobile an sich trage; denn er bedeutet doch nur, daß man verdünnten Sauerstoff aus der Luft entnimmt, um damit Wasserstoff zu verbrennen, wodurch der Theorie nach ebenso viel Wärme erzeugt wird, als zur Spaltung von Wasser in ebenso viel Wasserstoff und concentrirten Sauerstoff verbraucht wird. Aber in der Praxis sind freilich die Kraftverluste bei der Verwendung von Wärme zur Erzeugung von Dampf, von bewegender Kraft und von Elektricität ungeheuer groß. Nach der von Scheurer-Kestner mitgetheilten Berechnung eines praktischen Elektrikers braucht man zur elektrolytischen Erzeugung von 1 kg Sauerstoff (= 700 Liter bei 0° und 760 mm) eine Dynamomaschine von $12^1/_2$ Pferdekraft, wobei 125 g = 1400 Liter Wasserstoff entstehen. Jene $12^1/_2$ Pferdekraft beanspruchen unter gewöhnlichen Verhältnissen $18^3/_4$ kg Steinkohle = 131 250 WE; die 125 g Wasserstoff können hiervon nur 4312 WE (= 3 Proc.) ersetzen, so daß ein Deficit von 127 000 WE gedeckt werden muß, was 18,14 kg Kohle im Werthe von 36 Cent. (in Deutschland allerdings erheblich weniger) beansprucht. Hiernach würden die 490 kg Sauerstoff, welche 1 Ton H_2SO_4 entsprechen, 176 Francs oder über 140 Mark kosten! Unter diesen Umständen muß man allerdings Scheurer-Kestner Recht geben, wenn er eine auf elektrolytisch zu gewinnenden Sauerstoff gegründete Schwefelsäurefabrikation für ein Unding erklärt.

Beinahe alle anderen Vorschläge zur Fabrikation von Schwefelsäure in vermindertem Raume gehen von der Annahme aus, daß in den gewöhnlichen ungeheuren Kammern die Gase sich nicht genügend mischen; einige davon auch von der Theorie, daß nicht genug „Condensationsoberfläche“ für die Schwefelsäure vorhanden sei, und daß man diese auf künstlichem Wege vermehren müsse. Insofern als dabei die Ansicht mit unterlief, daß die Schwefelsäure aus dem Zustande von Dampf in den einer Flüssigkeit condensirt werden müsse, wie bei der Destillation von Alkohol u. dergl., ist jene Theorie natürlich falsch, da die Schwefelsäure gleich in flüssiger Form entsteht und in den Kammern nirgends im Dampfzustande vorhanden ist. Wir werden aber später sehen, daß aus anderen Gründen es allerdings richtig ist, den Kammergasen eine große Oberfläche darzubieten, und daß außerdem eine gewisse Abkühlung ebenfalls sehr wichtig ist. Wir werden sehen, daß dies daher kommt, daß man eine Reaction zwischen der in der Kammer schwebenden Nitrosylschwefelsäure und Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu Stande bringen muß.

Während wir also anerkennen müssen, daß die früheren Erfinder auf der richtigen Spur waren, indem sie die Berührungsflächen vergrößerten, so ist es doch eine Thatsache, daß ihre Bemühungen keinen Erfolg hatten; aber dies kommt daher, daß sie falsche Mittel für ihren Zweck wählten. Scheidewände im Inneren der Kammern werden schnell zerfressen, wenn sie aus Blei sind, und fallen bald zusammen, wenn sie aus Glas construirt sind (S. 334).

Eine Einrichtung von Ward (Engl. Pat. Nr. 1006, 1861) bestand (für Verbrennung von sieben Tonnen Pyrit täglich) in einer Art Vorkammer, 19,2 m lang, 4,8 m hoch und 6,0 m breit, zum Mischen der Gase und Einführung von Dampf, gefolgt von einer Kammer (oder vielmehr einem Canale), 60 m lang, 0,9 m breit und 0,9 m hoch, welcher auf eine Länge von 7,5 m mit Glastafeln

fast ausgefüllt ist; die Tafeln liegen horizontal und werden durch Streifen von Glas in einiger Entfernung von einander gehalten, um die Gase durchpassiren zu lassen. Die Ansicht Ward's war, daß sich auf diesen Tafeln (statt deren man auch Röhren anwenden kann) nitrose Schwefelsäure condensiren und der schwefligen Säure eine große Oberfläche bieten würde. Es ist nicht ersichtlich, ob seine Einrichtung überhaupt im Großen ausgeführt wurde; jedenfalls muß sie bald wieder aufgegeben worden sein, vermuthlich weil sie zu wenig stabil war und sich zu leicht verstopfte. Auch ist die horizontale Anordnung weniger günstig für eine systematische Wirkung der gasigen und flüssigen Körper auf einander, für welche senkrechte Gegenströme vorzuziehen sind, wie wir sehen werden. Ferner machte das gänzliche Fehlen einer Kühlvorrichtung das Princip der Reaction auf festen Flächen unvollkommen, wie später gezeigt werden wird.

Mactear (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 228) hat durch eine Anzahl von Versuchen die Wichtigkeit der Oberflächencondensation nachgewiesen. Eine in einer Bleikammer aufgestellte Bleischale von einem Quadratfuß Oberfläche gab in 24 Stunden 708 g H_2SO_4. Nachdem man in der Schale 12 Glasstreifen von je 30 × 15 cm senkrecht aufgestellt hatte, erhielt man in 24 Stunden 1644 g, also 2,3 mal so viel, und nachdem man dieselben Glasstreifen in derselben gegenseitigen Entfernung horizontal angebracht hatte, sogar 3226 g, also 4,5 mal so viel Säure wie ohne das Glas. Andere mit Oberflächencondensatoren in Kammern gemachte Versuche zeigten, daß bei flachen, senkrecht gestellten Scheiben die dem Gasstrome zugekehrte Seite mehr Säure als die entgegengesetzte condensirte, im Verhältniß 100 : 78. Wenn dieselben Scheiben horizontal, mit ihren Kanten in der Richtung des Gasstromes, angebracht wurden, so war der von der doppelten Oberfläche erhaltene Betrag 172 g gegenüber 178 im vorhergehenden Falle.

Das Princip der Oberflächencondensation ist auch in dem De Hemptinne'schen Kammersysteme angewendet, welches im elften Capitel im Zusammenhang mit seinem Concentrationssystem beschrieben werden wird.

Ein ähnliches Princip, bei dem jedoch der Gedanke einer besseren Gasmischung das Hauptziel der Erfinder war, lag den von Gossage u. A. gemachten Vorschlägen zu Grunde, die Kammern theilweise oder ganz mit Koks zu füllen, oder am Ende des Systems besondere Koksthürme zu errichten, nicht als Gay-Lussacthürme, sondern nur zur Befeuchtung mit Wasser oder Dampf. In der Praxis hat man gefunden, daß dies sogar Constructionsschwierigkeiten ergab, indem der große Druck auf die Außenschichten des Koks bewirkt, daß die Bleiwände ausgebaucht oder sogar durchgeschnitten werden. Aber abgesehen hiervon fand man, daß die Production von Säure für einen gewissen Kammerraum nicht vergrößert, daß mehr Salpeter gebraucht und die Säure durch den Koks verunreinigt wurde. Daher ist der Koks überall wieder aus den Kammern selbst entfernt und auf die Gay-Lussacthürme beschränkt worden. Die Ursache dieses Mißlingens ist vermuthlich eine doppelte. Erstens muß der Koks einen Theil der nitrosen Gase unter Bildung von Kohlensäure reduciren (vergl. S. 148); zweitens fehlte, wie bei Ward's Vorschlag, jede Kühlvorrichtung. Dieselben Einwürfe gelten von den jetzt zu erwähnenden Vorschlägen.

Der Apparat von Verstraet (Bull. Soc. d'encourag. 1865, p. 531; Dingl. polyt. Journ. 179, 63; Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 226) war einige Zeit lang im Großen in Paris thätig, mußte aber als ganz unpraktisch aufgegeben werden. Der Apparat bestand aus einer Anzahl von Steinzeugballons ohne Boden, bedeckte 40 qm Grundfläche, kostete nur 7000 Frcs. und sollte täglich 1000 kg Säure von 50° B. liefern. Es waren zwölf Säulen von je fünf Ballons über einander vorhanden, gefüllt mit Koksstückchen, und durchzogen von der schwefligen Säure ꝛc. der Röstöfen; die Salpetersäure fließt als Regen über eine der Säulen herab, begegnet dem schwefligsauren Gase, und die resultirende Säure wird in regelmäßiger Abwechselung durch die anderen Säulen laufen gelassen. Das Nähere über den Apparat sehe man in den obigen Quellen nach.

Dem gleichen Principe der Oberflächenwirkung entspringt der Schwefelsäureapparat von Lardani und Susini (Bull. Soc. chim. 8, 295; Dingl. polyt. Journ. 187, 521; Wagner's Jahresber. f. 1868, S. 169); seine wesentliche Eigenthümlichkeit bildet ein „Reactionsapparat“, dessen unterer Raum mit Schwefelsäure angefüllt ist, auf der sich eine dicke Schicht Salpetersäure befindet, während der obere durch Siebplatten davon getrennte Raum mit in Wasser getränkten Bimssteinstücken erfüllt ist; die Salpetergase werden in einem ebenfalls mit Bimsstein- oder Koksstückchen gefüllten Röhrenapparat durch überschüssige Luft und Wasser zu Salpetersäure regenerirt und diese wieder in den Reactionsapparat eingeführt.

Daß Mischung der Gase für sich allein nicht ausreicht, wird durch den ungenügenden Erfolg des Apparates von Richters (Deutsch. Pat. Nr. 15 252) erwiesen. Derselbe besteht aus einem auf der Kammer angebrachten Injector, welcher die Gase aus dem unteren Theile der Kammer ansaugt und sie oben wieder einführt. Allerdings wird vermuthlich durch diesen Apparat nur ein kleiner Theil der Gase in Circulation versetzt; sonst würde auch der Zug in kaum erträglicher Weise gestört werden. Jedenfalls versicherte man in allen von mir besuchten Fabriken, welche den Apparat versucht hatten, daß man keinen großen Vortheil davon gehabt habe; hier und da wollte man wenigstens eine kleine Verbesserung dadurch erhalten haben.

Ein Versuch in dieser Richtung, welcher einige Zeit lang große Hoffnungen auf Verwirklichung des Zieles erweckte, war das Verfahren von Thyß (Deutsch. Pat. Nr. 30 211). Wir werden einige Notizen darüber aus einer ausführlichen, von dem Verfasser veröffentlichten Beschreibung (gegründet auf Mittheilungen von Kretzschmar) einer in Turin errichteten Anlage geben (Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 265). Zwischen je zwei Kammern eines Systems sind ein oder mehr Bleithürmchen von 2,50 × 0,80 m im Querschnitt und 3,50 m Höhe eingeschaltet. Diese sind mit je 25 horizontalen, mit Blei bedeckten Holzrahmen derart angefüllt, daß die Gase beim Durchstreichen durch die Thürmchen einen Zickzackweg nehmen müssen (in der Patentbeschreibung finden sich statt dessen mit vielen Löchern versehene Platten, was man später aufgegeben hat). Das Gas wird in der Mitte der Decke eingeführt und am Boden abgeführt; da der Zug durch die 25 Zickzacke sehr geschwächt wird, so sind sowohl im Eintrittsrohre wie im Austrittsrohre Dampfinjectoren angebracht.

Alle anderen Einzelheiten haben nur für jenen speciellen Fall Interesse. Bei längeren praktischen Versuchen stellte es sich heraus, daß das erste Thürmchen 7,3 mal so viel Säure wie ein gleicher Cubus Kammerraum producirte, das zweite und dritte 3,4 mal, das letzte (hinter dem System) 1,2 mal, im Durchschnitt 3,9 mal so viel. Wenn wir das letzte, augenscheinlich unrichtig angebrachte Thürmchen aus der Berechnung entfernen, so producirten die Thyß'schen Thürmchen in diesem Falle 5 mal so viel Säure pro Cubikmeter, wie gewöhnliche Bleikammern. Thyß selbst behauptete (ohne es zu beweisen), daß er in seinen eigenen Thürmen auf $9^1/_4$ mal so viel Production wie in Bleikammern komme. Aber selbst dies will nicht viel besagen, wenn wir den sehr großen Bleiverbrauch bei seinem System bedenken. Zu Turin hatten die vier Thürmchen zusammen 28 cbm Inhalt, und besaßen eine Bleifläche von 480 qm. Nehmen wir das Maximalverhältniß 10 : 1 für ihre Production gegenüber der einer gewöhnlichen Bleikammer an, so würden die vier Thürmchen zusammen einer kleinen Kammer von 280 cbm Inhalt entsprechen, welche nur eine Bleifläche von 330 qm gegenüber den 480 qm der Thürmchen beanspruchen würde. Die letzteren würden aber noch dazu, da sie sehr complicirte Arbeit verlangen, weit mehr als gewöhnliche Kammern, mindestens so viel wie eine solche von 2 × 330 qm kosten, und zwar schon nach den Maximalannahmen von Thyß selbst, während man nach den Turiner Erfahrungen auf die vierfachen Kosten einer gleich viel producirenden Bleikammer rechnen müßte.

Selbstredend genügt schon dies zur Verwerfung des Verfahrens; es kommt aber noch mehr dazu. Einige der Thürmchen waren schon nach wenigen Monaten zerfressen und würden haben erneuert werden müssen, wenn man die Versuche länger fortgesetzt hätte. Man unterließ dies aber, weil trotz der Anwendung von Injectoren der Zug unerträglich schlecht war und der Pyrit unvollständig abgeröstet wurde; auch sank sowohl das Ausbringen wie die Stärke der erzeugten Säure in dem ganzen System auf einen erschreckend niedrigen Stand.

Die Ursachen dieses vollständigen Mißlingens des Thyß'schen Verfahrens sind nicht schwer aufzufinden. Selbst seine Construction ist principiell falsch. Wir haben schon mehrmals erwähnen müssen, wie schnell Blei zerfressen wird, wenn es den heißen Kammergasen ausgesetzt ist, ohne von außen durch Luft oder sonst gekühlt zu werden. Im vorliegenden Falle sollte noch dazu eine viel intensivere Reaction als sonst durchgeführt werden in einem kleinen Thürmchen, das mit Bleiplatten gefüllt ist, welche beiderseitig der Wirkung der heißen Gase ausgesetzt sind! In dieser Beziehung bedeuten die Thyß'schen Thürmchen sogar einen erheblichen Rückschritt gegenüber den mit Glasplatten gefüllten Ward'schen Kammern (S. 343). Ein anderer Fehler jenes Systems ist der, daß es nur warme Oberflächen ins Spiel bringt; aber wir werden sehen, daß dies nicht die richtige Bedingung für die gegenseitigen Wirkungen der Agentien ist; daher konnte das Thyß'sche System unmöglich die auf dasselbe gesetzten Erwartungen befriedigen. Daß aber trotz des eben angeführten Fehlers die Thyß'schen Apparate viel mehr Säure als ein gleicher Cubikraum von Bleikammern produciren, erweist immerhin, daß selbst in dieser unvollkommenen Form eine

innige Mischung der Gase und deren Berührung mit festen Oberflächen ihre gegenseitige Reaction befördern.

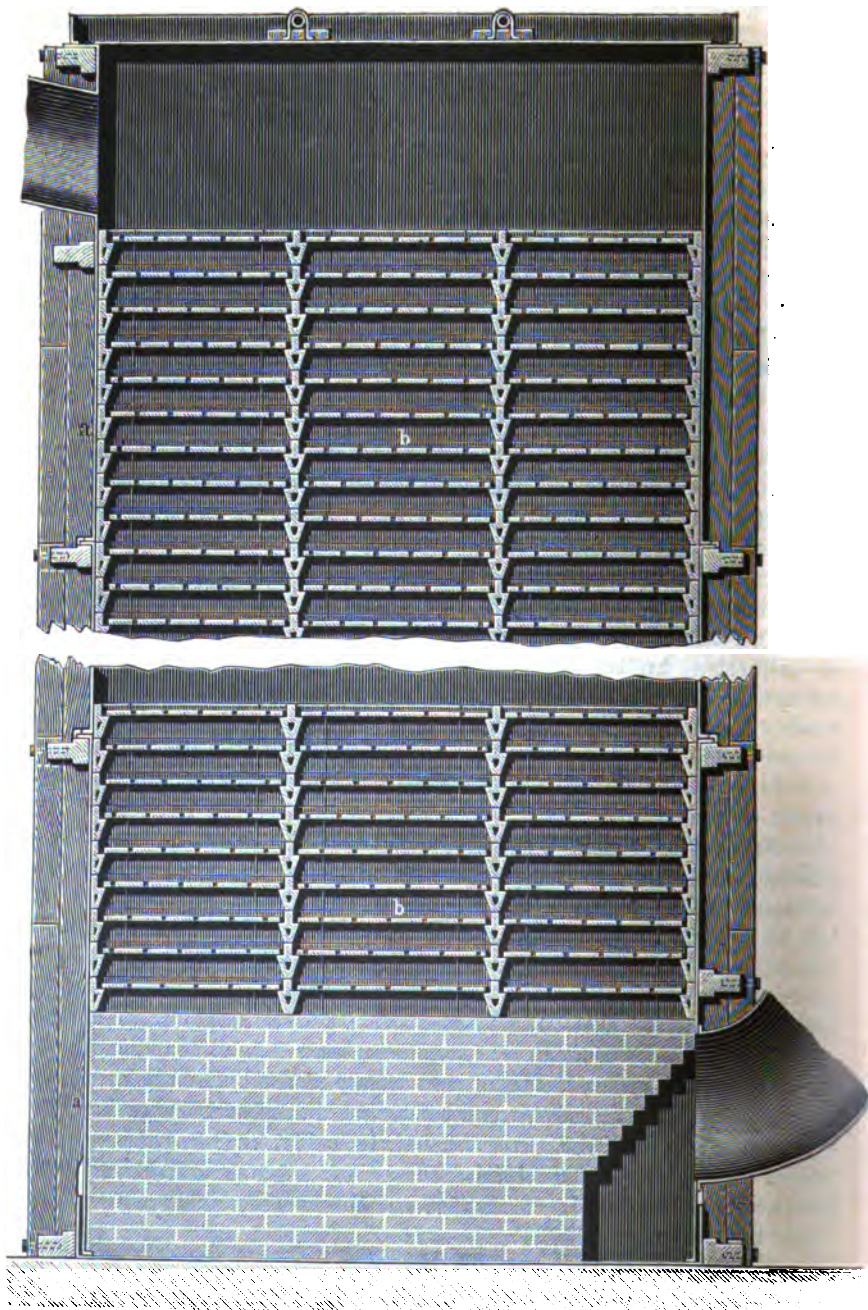
Ein Vorschlag von Walter und Boeing (Engl. Pat. Nr. 14 944, 1891) geht dahin, im Inneren einer Kammer doppelte (trockene) Mauern aus säurefesten Steinen zu bauen und den Zwischenraum mit säurefesten Ziegeln oder Koks zu füllen. Oeffnungen in diagonaler Richtung gestatten den Kammergasen, durch diese Kammer hindurchzutreten, wobei sie sich gut durchmischen müssen. Der Vorschlag berücksichtigt wenigstens theilweise die vom Verfasser mehrfach gemachten Ausstellungen gegenüber inneren Scheidewänden, kann aber ganz gewiß nicht entfernt dasselbe leisten, wie die unten zu erwähnenden (schon früher vorgeschlagenen) Plattenthürme, schon weil das Moment der Berieselung und Abkühlung fehlt; auch wird die Durchmischung der Gase, Dämpfe und Nebel dabei nicht so vollständig sein. Endlich ist zu besorgen, daß solche in einer Bleikammer zu errichtende Steinkammern den Bleiboden der Kammer auf die Länge beschädigen werden.

Sorel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 279) schlägt vor, die erste Kammer halb so groß wie gewöhnlich zu machen; die Gase sollen dann durch eine Anzahl von Kühlröhren und darauf in zwei oder drei Thürmchen gehen, wo sie zugleich mit Wasserdampf nach oben strömen, während Schwefelsäure von 60° B. (= 71° D.) herabläuft. Mittelst dieser Thürmchen der Art soll man 60 Proc. des Kammerraumes ersparen können. Sorel's Vorschläge bewegen sich jedenfalls nach der richtigen Richtung hin, sind aber constructiv zu wenig ausgearbeitet, und seine Vorschrift, die Thürmchen mit Säure von derselben Stärke wie beim Gay-Lussacthurm zu speisen, ist entschieden unzweckmäßig, trotz der geistreichen, darüber aufgestellten Theorie. Weiter unten mache ich darauf aufmerksam, daß man umgekehrt Wasser oder verdünnte Säure an dieser Stelle anwenden muß, theils zur Abkühlung, theils um die für die Reaction und die Verhütung des Ueberganges von N_2O_3 in die Bodensäure nöthige Verdünnung zu liefern. Anscheinend ist sein Vorschlag bisher noch nirgends praktisch ausgeführt worden.

Ich selbst (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 385) habe den Versuch gemacht, alle bisher als giltig erkannten Principien der Schwefelsäurefabrikation in folgender Weise zusammenzufassen. Im neunten Capitel werden wir finden, daß die Theorie des Kammerprocesses im Wesentlichen folgende ist. Stickstofftrioxyd, oder salpetrige Säure, oder (im vorderen Theile des Kammersystems) Stickoxyd wirken als Ueberträger von atmosphärischem Sauerstoff und Wasser auf Schwefeldioxyd, wobei Nitrosylschwefelsäure gebildet wird. Dieser Körper löst sich größtentheils sofort in der schon vorhandenen Schwefelsäure und schwebt wie diese in der Kammer in Gestalt eines dünnen Nebels. Wenn sie in Berührung mit Wasser oder, was der gewöhnliche Fall ist, mit verdünnter Schwefelsäure kommt, so findet eine Zersetzung statt, bei welcher die Nitrosylschwefelsäure Wasser aufnimmt; jetzt entsteht Schwefelsäure und salpetrige Säure kehrt in die Kammeratmosphäre zurück, um daselbst den Kreislauf der beschriebenen Reactionen von Neuem einzuleiten.

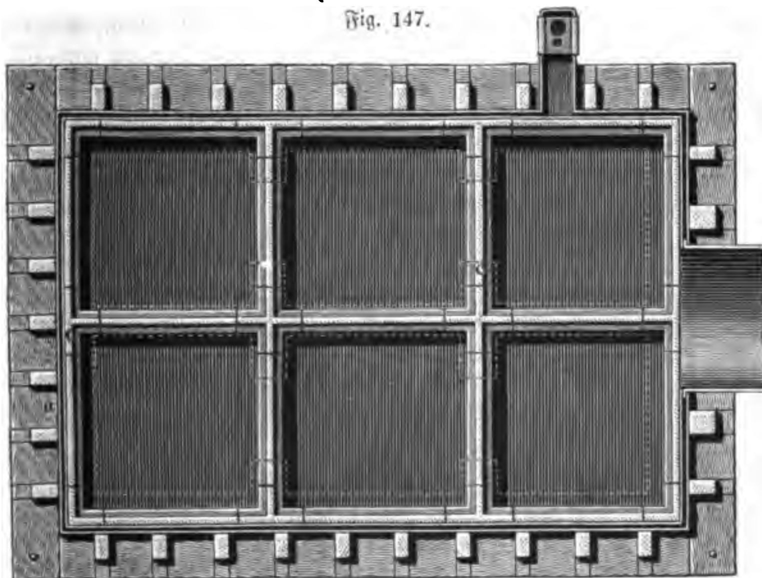
Es liegt auf der Hand, daß alle diese Reactionen in erster Linie eine möglichst innige und fortwährend erneuerte Mischung aller der Gase, Dämpfe und

Fig. 146.



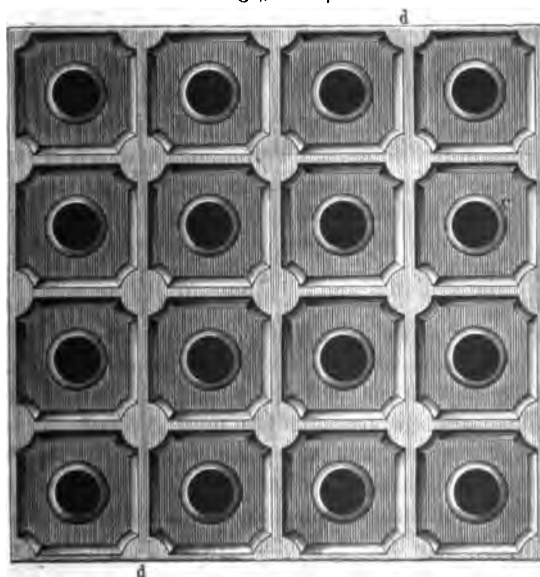
Nebeltheilchen erfordern. In den gewöhnlichen Bleikammern wird ein langer Weg, ein sehr großer Raum und eine entsprechend lange Zeit in Anspruch

Fig. 147.



genommen, bis die Reactionen beendigt sind, d. h. bis so gut wie alle SO_2 aus den Gasen entfernt worden ist. Wenn es sich nur um ein Gemisch von Gasen und Dämpfen handelte, so würde vermuthlich viel weniger Zeit und Raum erforderlich sein; da aber sowohl die Nitrosylschwefelsäure als auch die verdünnte Schwefelsäure, welche auf einander wirken sollen, im Zustande von Nebel, das heißt von sehr kleinen Flüssigkeitströpfchen sind, so können sie einen weiten Weg neben einander fortschreiten, ohne in wirkliche Berührung zu kommen und auf einander zu reagiren. In vielen ähnlichen Fällen

Fig. 148.



hat man gefunden, daß eine bloße Durchmischung der Atmosphäre lange nicht so wirksam ist, als die Entgegenstellung von großen festen Oberflächen, gegen welche der Gasstrom in seinem Fortschreiten anstoßen muß. Durch diesen Stoß gegen feste Flächen und den dadurch erlittenen Geschwindigkeitsverlust, unzweifelhaft auch durch Oberflächenanziehung, werden die sonst stundenlang unverändert schwebend bleibenden Nebeltheilchen auf diesen Oberflächen in größeren Tropfen oder dünnen Schichten condensirt und es können dann die erwähnten Reactionen, welche zu einer Spaltung der Nitrosylschwefelsäure führen, sofort stattfinden. Hieraus schließen wir, daß wir dem Gasstrom eine große Menge fester Oberflächen entgegenstellen müssen, und zwar in der Art, daß er fortwährend gegen sie anstößt, in viele kleine Ströme zertheilt und immer wieder von Neuem gemischt wird. (In dieser Hinsicht konnten Ward's gläserne Platten, welche mit dem Gasstrom parallel liefen, nicht genügend wirken.)

Fig. 149.



Es muß jedoch noch eine andere Bedingung erfüllt werden, um einen richtigen Kammerproceß herzustellen. Wie wir später sehen werden, muß die Temperatur der Kammer niedrig genug gehalten werden, um diejenige Menge Wasserdampf zu flüssigem Wasser oder verdünnter Säure zu condensiren, welche zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure erforderlich ist. Da die in der Kammer vor sich gehenden Reactionen eine große Menge von Wärme frei machen, so kann der Proceß nicht weiter gehen, wenn nicht ein Theil dieser Wärme wieder weggeführt wird, was bei dem gewöhnlichen System durch Ausstrahlung von den Kammerwänden aus geschieht. Die Theilung des ganzen Kammerraumes in mehrere kleinere Kammern wirkt in dieser Beziehung vortheilhaft, da die Endwände der Kammern und die Verbindungsröhren als Abkühlungsflächen dienen; Sorel (vergl. S. 349) schlug geradezu vor, zu diesem Zwecke Kühlröhren anzuwenden, was jedoch für sich keineswegs genügend sein würde. Mein eigener Vorschlag ist in dieser Beziehung durchaus von allen früheren verschieden. Ich bewirke die nöthige Temperaturerniedrigung nicht durch Strahlung oder Ableitung nach außen hin, sondern von innen durch einen Regen von Wasser oder verdünnter Säure. Auf diesem Wege werden mehrere Zwecke zu gleicher Zeit

erreicht. Die Temperatur der Kammerluft wird auf den richtigen Grad erniedrigt, indem ein Theil ihrer Wärme zur Verdampfung von Wasser verwendet wird; aber dieses Wasser wird gerade zur Durchführung des Kammerprocesses selbst gebraucht, und es ergiebt sich hieraus eine Ersparniß im Dampfverbrauch für den Kammerbetrieb; das Wasser wird ferner in fein vertheilter Form und genau dort geliefert, wo es zur Zersetzung der sich an den festen Flächen verdichtenden Nitrosylschwefelsäure gebraucht wird; zugleich schützen wir durch diese Kühlung den Apparat vor schneller Abnutzung.

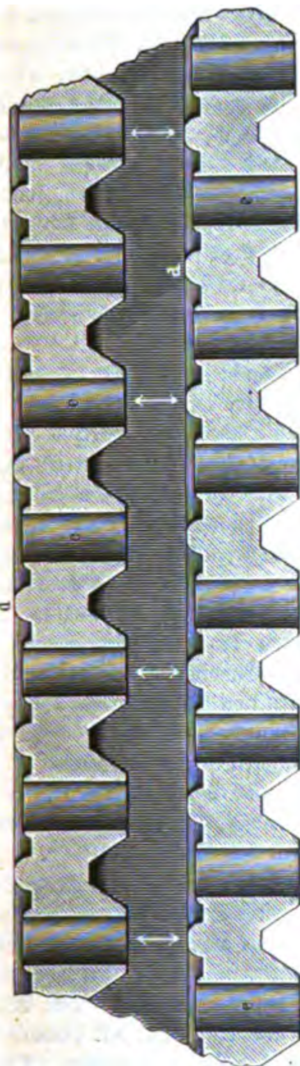


Fig. 150.

Der von mir für den obigen Zweck angewendete Apparat beruht auf dem Princip des von mir mit Ludwig Rohrmann patentirten „Plattenthurms" (Deutsch. Pat. Nr. 35 126, 40 625, 50 336). Er bestand ursprünglich aus einer Colonne von großen Thoncylindern, gefüllt mit Platten, welche die Eigenthümlichkeit der Erfindung ausmachen; diese Form wird für Salpetersäure (S. 81) und Salzsäure auch jetzt noch angewendet. Für die Zwecke der Schwefelsäurefabrikation besteht er jedoch aus einem Bleimantel *a* von rundem oder eckigem Querschnitt und Thonplatten *b b*, wie es Fig. 146 (a. S. 348) und Fig. 147 (a. S. 349) zeigt. Die Platten werden durch Träger in solcher Weise unterstützt, daß jede Platte von den übrigen unabhängig ist und nur auf die Horizontalleiste ihres eigenen Trägers drückt, während das Gewicht der über einander folgenden Platten und Träger von dem verticalen Theile der Träger aufgenommen wird. Die letzteren kann man mit Leichtigkeit so einrichten, daß sie die ganze innere Oberfläche des Bleies gegen die Wirkung der Chemikalien und der hohen, inwendig herrschenden Temperatur schützen. Wir reden hier nicht von solchen Theilen wie der Speisevorrichtung, den Ein- und Austrittsröhren u. s. w., welche keine besondere Erklärung erfordern; die Speisevorrichtung wird im achten Capitel in Verbindung mit dem Gay-Lussacthurm beschrieben werden. Eine specielle Erklärung ist nur für die Platten *b b* nothwendig. Fig. 148 (a. S. 349) zeigt einen kleinen Theil ihrer Oberfläche, von oben gesehen; Fig. 149 (a. v. S.) ebenso von unten gesehen, Fig. 150 einen Schnitt durch zwei Stücke von über einander liegenden Platten.

Jede Platte ist mit einem Netzwerk von kleinen Leisten *d d* bedeckt und in jedem der so gebildeten Quadrate befindet sich eine Durchbohrung mit etwas erhabenem Rande. Die Höhe dieses Randes ist nicht ganz so groß, wie diejenige der Quadratleisten; daher steht stets eine Flüssigkeitsschicht von einigen Millimetern Höhe in jedem der kleinen Quadrate; weil aber von oben Flüssigkeit nachtropft, so fließt der Ueberschuß tropfenweise aus den Löchern der Platten heraus. Die Platten sind so geformt, daß die Quadrate und Löcher in je zwei auf einander folgenden Platten gegen einander versetzt sind (siehe Fig. 150). Es entspricht also jedem Loche in einer Platte der Vereinigungspunkt der vier Quadratleisten in der nächst tieferen Platte. Die von oben herunterfallenden Tropfen können also nicht unmittelbar durch die Löcher der nächsten Platte fallen, sondern treffen auf jenen Punkt, werden dort herumgespritzt und vertheilen sich mithin wieder auf die benachbarten Quadrate. Dies wiederholt sich so oft, als Platten vorhanden sind. Hierdurch wird die dünne Flüssigkeitsschicht auf den Platten und in den Löchern fortwährend erneuert, und durch das Herumspritzen der Tropfen eine weitere große Absorptionsoberfläche dargeboten.

Die von unten aufsteigenden Gase und Dämpfe stoßen an die unterste Platte an, treten durch deren zahlreiche Löcher aus und werden dadurch sehr fein vertheilt. Unmittelbar darauf stoßen sie, da den Löchern der untersten Platte immer volle Stellen in der darüber liegenden entsprechen, an die zweite Platte an, mischen und vertheilen sich aufs Neue und auch dieser Proceß vollzieht sich ebenso oft, als Platten vorhanden sind. Während nun die Gase und Dämpfe nach oben steigen, kommen sie in innigste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit, welcher sie in den nur wenige Millimeter im Durchmesser haltenden Löchern, auf den Platten, und überall herumspritzend begegnen; durch die unaufhörliche Richtungsänderung des Stromes und Erneuerung der Flüssigkeit werden die möglichst günstigen Bedingungen zur gegenseitigen Einwirkung der gasförmigen und der flüssigen Körper hergestellt. Die Construction des Apparates bringt es mit sich, daß sich keine falsche Canäle bilden können, in denen die Gase und Dämpfe ohne genügende Berührung mit der Flüssigkeit bleiben würden.

Gegenüber dem Koksthurme oder ähnlichen, etwa mit Thonschalen u. dergl. gefüllten Apparaten hat der Plattenthurm den Vorzug, daß er in viel kleinerem Raume und selbstredend mit viel geringeren Kosten das Gleiche leistet. Bei den Koksthürmen &c. kann die Flüssigkeit im Inneren nie vollkommen gleichmäßig vertheilt sein; es müssen nothwendiger Weise sehr viele Stellen sein, wo einerseits die Flüssigkeit durch eine größere Höhe herabfällt, ohne auf feste Körper zu treffen und andererseits die Gase Canäle finden, in denen sie längere Zeit ohne eine Mischung und ohne Berührung mit Flüssigkeit aufsteigen können. Vor Allem sind aber die einzelnen Gascanäle viel zu weit und tritt daher das Innere der einzelnen Gasströme mit der Absorptionsflüssigkeit nicht in Reaction. Dieser Uebelstand muß dadurch ausgeglichen werden, daß man dem Koksthurme eine große Weite und Höhe giebt, bei der allerdings schließlich die Reaction eine vollkommene wird. Bei dem Plattenthurm aber wird in systematischer Weise der Gasstrom in über 1000 dünne Strahlen gespalten, welche so oft, als sie eine neue Platte passiren, immer wieder im Inneren ihre Richtung ändern und sich

dabei gründlich mischen müssen; dabei treten sie immer in innigste Berührung mit sich stetig und ebenfalls ganz systematisch erneuernden dünnen Schichten von Flüssigkeit. Die Quadratnetze verhindern es, daß etwa, wie es bei Koksthürmen und allen anderen bisher bekannten Apparaten der Art so leicht vorkommt, ein ungleichmäßiges Herabsinken der Flüssigkeit eintritt. Von sehr großer Bedeutung ist es augenscheinlich, daß eine dünne Flüssigkeitsschicht auf jeder Platte steht, welche sich fortwährend erneuert, und daß die Gase in den engen Löchern oft durch die Tropfen selbst hindurchbrechen müssen. Es scheint nämlich eine ähnliche Wirkung, wie bei den bekannten Rectificationscolonnen einzutreten; wenigstens scheint darin die Erklärung der so intensiven Wirkung in einem so kleinen Raume gesucht werden zu müssen. Sehr großes Gewicht ist aber außerdem für alle Condensationsvorgänge jedenfalls auf die unzähligen Anprallungen der einzelnen Gasströme gegen feste Flächen zu legen. Es ist bekannt, daß hierdurch die Niederschlagung von dunstförmig vertheilten und unter gewöhnlichen Umständen zur Tropfenform zusammenfließenden Flüssigkeitstheilchen enorm befördert wird; außerdem wird aber durch diese unaufhörlichen Stöße die Mischung der Gase in einer sonst nicht leicht erreichten Weise vervollkommnet.

In Folge dieser Vortheile kann ein Plattenthurm 10- bis 20 mal so viel Arbeit leisten, wie ein Koksthurm in dem gleichen Raume. Man kann ihn daher nicht nur von viel kleinerem Querschnitt, sondern auch viel niedriger machen, und braucht die Speiseflüssigkeit um so viel weniger hoch zu pumpen. Ein Thurm von 40 Platten ist nur 5,5 m hoch. Dies dient zur Vergleichung zwischen Platten- und Koksthürmen; der Unterschied zwischen den ersteren und leerem Kammerraum ist noch weit größer (s. u.).

Besonders wichtig ist es, zu bemerken, daß der nachtheilige Einfluß, welchen der Koks durch Reduction der salpetrigen Dämpfe ausübt (S. 148), bei dem Plattenthurme ganz fortfällt. Gut fabricirte Steinzeugwaare ist in der Kammeratmosphäre ganz unveränderlich, und selbst etwa gesprungene Platten verrichten noch immer ihren Dienst.

Wenn ein Plattenthurm theilweise verschlammt ist, so kann man ihn durch Ausschwemmen mit Wasser leicht reinigen; in schlimmen Fällen muß man den Deckel abnehmen und eine Platte nach der anderen herausnehmen.

Außer der großen constructiven Verschiedenheit zwischen den Plattenthürmen und allen früher vorgeschlagenen Apparaten besteht auch noch ein ebenso großer Unterschied in der Art ihrer Anwendung. Würde der Thurm sich selbst überlassen, wie es bei Ward's und Thyß's Apparaten der Fall war, so würde gerade die Vollständigkeit der darin vor sich gehenden Mischung eine intensive chemische Reaction und in Folge davon eine schädliche Entwickelung von Wärme zur Folge haben. Dies wird aber durchaus vermieden durch die Speisung des Thurmes mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure in dem Verhältnisse, daß in Folge der Verdampfung von Wasser die Temperatur nicht über 70 bis 80° steigt. Die innige Berührung zwischen Gas- und Flüssigkeitstheilchen in dem Plattenthurm muß die kühlende Wirkung der Wasserverdampfung voll und ganz zur Geltung bringen; zugleich wird auch hier das für die chemischen Reactionen des Schwefelsäurebildungsprocesses erforderliche Wasser ohne vorherige

Erzeugung von Dampf oder Wasserstaub geliefert; der überflüssige Dampf geht in die nächste Kammer und verrichtet dort seine Arbeit. Die am Boden weglaufende Säure wird entweder gleich verbraucht, oder in eine der Kammern laufen gelassen, oder zur Speisung des Gay-Lussacthurmes gebraucht.

In diesen Plattenthürmen wird immer ein großer Ueberschuß von salpetrigen Gasen und Sauerstoff vorhanden sein; daher ist keine Furcht, daß selbst bei Speisung mit Wasser die Bedingungen zur Bildung von Stickoxydul, also für einen Salpeterverlust, gegeben sind. Man könnte dies jedenfalls vermeiden, wenn man die Thürme mit verdünnter Säure, bis 33° B. (= 30° D.) abwärts speiste, da ich früher gezeigt habe (Berl. Ber. 1881, S. 2200), daß in diesem Falle gar kein Stickoxydul gebildet wird. Aber dies wird kaum nöthig sein; bei Speisung mit Wasser wird sich auf der obersten Platte etwas Salpetersäure bilden, welche beim Heruntertropfen bald zu Nitrosylschwefelsäure reducirt wird, und diese selbst wird weiter unten denitrirt und läuft am Boden als Kammersäure ab. Im Uebrigen wird man die Speisung so reguliren können und müssen, daß die am Boden ablaufende Säure stark genug für die Kammern ist, also 50 bis 53° B. (= 53 bis 58° D.) zeigt.

Die Mitwirkung des Wassers in der von mir vorgeschlagenen Weise führt auch dahin, daß die salpetrige Säure nicht in die Bodensäure übergeht, was man bei einem sehr unvollkommenen Versuche zur Verwerthung der Resultate der neueren Theorien in Freiberg gefunden hatte (Schertel, Chem. Ind. 1891, S. 252, vergl. oben S. 338).

Der Hauptvorzug des Plattenthurmes ist der, daß er, wie der Gloverthurm, die gegenseitige Wirkung der Ingredientien in dem kleinst möglichen Raume hervorbringt. Wir werden im achten Capitel sehen, daß ein Cubikmeter Gloverthurm-Raum die Bildung von ebenso viel Säure bewirkt, wie wenigstens 180 cbm gewöhnlicher Kammerraum, und man kann einen ähnlichen Unterschied zwischen dem letzteren und Plattenthürmen, die zwischen die Kammern gestellt werden, erwarten.

Wir wollen nun untersuchen, ob die bei diesem System hervorgebrachten Wärmewirkungen entweder übermäßig groß oder aber zu klein sind. Die Bildungswärme von H_2SO_4 aus $SO_2 + O + H_2O$ beträgt 54 400 WE. Hierzu muß man die bei der Bildung von gewöhnlicher Kammersäure, sage 51,5° B. oder $H_2SO_4, 3H_2O$, entwickelte Wärme addiren, gleich 11 100 WE, zusammen also 65 500 WE. Dies bedeutet die Wärmemenge, welche bei der Bildung einer 98 g H_2SO_4 entsprechenden Menge von Kammersäure entwickelt wird, und dies ist wenig mehr als bei der Verwandlung von 98 g kaltem Wasser in Dampf verbraucht werden würde. Mithin müßte man diese Menge von Wasser in dem Thurme verdampfen, um sämmtliche in dem Schwefelsäurebildungsprocesse entwickelte Wärme zu absorbiren, unter der Bedingung, daß die Säure am Boden kalt weglaufen müsse und daß der Thurm keine Wärme durch Strahlung verliere. Aber da die erstere Bedingung unnöthig und die zweite gar nicht erfüllbar ist, so wird das zu verdampfende Wassergewicht kleiner, als das Gewicht des erzeugten Schwefelsäuremonohydrats sein, und wird vermuthlich der für den Kammerproceß nöthigen Menge, nämlich drei Viertel des obigen Betrages, sehr

nahe kommen. Irgend welcher Mangel an Wasser könnte selbstredend durch Dampf leicht ersetzt werden, vermuthlich am besten in Form eines in dem Ausgangsrohr aus den Plattenthürmen angebrachten Injectors.

Die Anwendung des Systems in der Praxis läßt sich folgendermaßen gestalten. Indem wir bedenken, daß weitaus die meiste Säure in der ersten Hälfte der Kammer gemacht wird, schneiden wir die hintere Hälfte ganz ab und belassen hinter dem Gloverthurm nur eine Kammer von 10 bis 15 m Länge. Hinter dieser stellen wir einen Plattenthurm von genügendem Querschnitt für

Fig. 151.

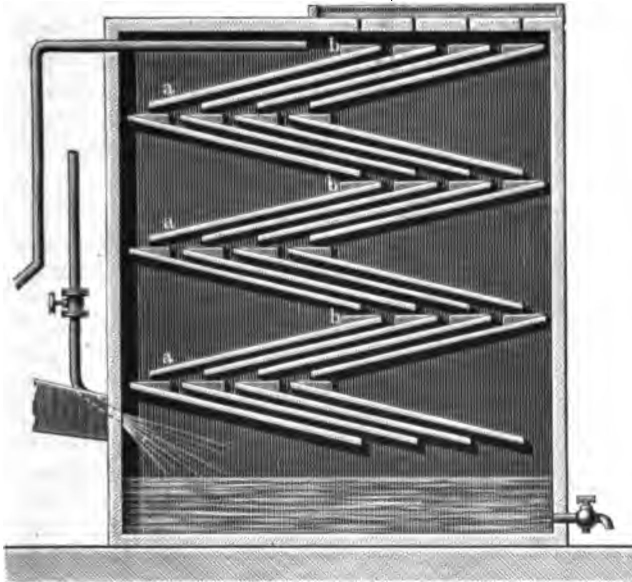
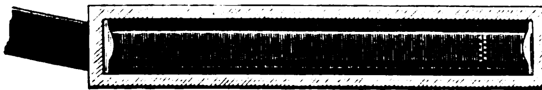


Fig. 152.



den Durchlaß der Gase auf, und geben diesem 15 bis 25 Platten Höhe. Dann kommt eine kleine Kammer von etwa 10 m Länge, wieder ein Plattenthurm, eine letzte Kammer zur Trocknung der Gase und zuletzt ein Plattenthurm, welcher als Gay-Lussacthurm dient, worauf man mit einem größeren Gay-Lussacthurm abschließen kann. Die Plattenthürme werden mit Wasser oder noch besser mit ganz verdünnter Schwefelsäure aus der letzten Kammer (etwa 30° B. = 26° D.) berieselt, und zwar bis zu dem Grade, daß unten eine Säure von 50 bis 53° B. (53 bis 58° D.) herausläuft, die man natürlich in die Hauptkammer gehen läßt.

Man könnte die Frage aufwerfen, warum wir nicht vorschlagen, den ganzen Schwefelsäurebildungsproceß in Plattenthürmen oder ähnlichen Apparaten auszuführen. Aber ein Blick auf die im nächsten Capitel zu gebenden Curven wird zeigen,

daß der erste Theil der Kammer wirklich sehr gut arbeitet, und so lange die Gase eine derartige Concentration haben, wird eine Bleikammer vermuthlich immer der billigste Apparat zur Schwefelsäurefabrikation sein. Sobald aber die Curve sich gegen die Horizontale biegt, d. h. sobald die Reactionen träge werden, ist es Zeit, sie durch einen Apparat nach Art des Plattenthurmes zu beleben. Wollte man solche gleich von Anfang an anwenden, so würde die Hitze zu hoch steigen, was für den Apparat sowohl wie für den Proceß schädlich wäre. Daher scheint auch das von Hannay vorgeschlagene Verfahren (Engl. Pat. Nr. 12 247; vergl. 16. Capitel) kaum der Art, daß ein Erfolg desselben erhofft werden kann.

Wir erwähnen noch den Apparat von Hoffmann und Carlisle (D. Pat. Nr. 48 283) zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeit. Derselbe (Fig. 151 und 152, a. v. S.) besteht aus einer Colonne oder einem Thurm, der mit Gruppen von Rinnen *aa* gefüllt ist, welche in entgegengesetzten Richtungen geneigt und mit Ueberlaufgefäßen *bb* verbunden sind. Dieser Apparat soll Schwefelsäure aus zugleich mit Salpetersäure „verdampfendem“ Schwefel machen, welche beide durch einen Injector in den Apparat eingepreßt werden, während die verbrauchten Gase durch einen anderen Injector in die Schwefelkammer zurückgepreßt werden. Es ist nicht angegeben, aus was für einem Material der Apparat gemacht werden soll, und der merkwürdige, zuletzt erwähnte Vorschlag zur Schwefelsäurefabrikation wird zur Beurtheilung seines technischen Werthes genügen.

Hilfsapparate.

Jedes Kammersystem muß außer den Bleikammern selbst eine Anzahl von Hilfsapparaten enthalten, welche zum Theil zu ihrem Betriebe absolut nothwendig sind, zum Theil zu dessen chemischer und technischer Controle dienen; die letzteren wollen wir als Nebenapparate der Bleikammern bezeichnen. Von den eigentlichen, nothwendigen Hilfsapparaten sind die folgenden wesentlich: diejenigen zur Einführung der Salpetersäure, zu der des Wasserdampfes (resp. Wassers) und zur Hervorbringung des nöthigen Zuges. Dazu kommt noch der Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Säure u. s. w., welcher aber im Zusammenhange für sich beschrieben werden soll, schon deshalb, weil er bei manchen (namentlich kleinen) Fabriken selbst heute noch nicht immer gefunden wird.

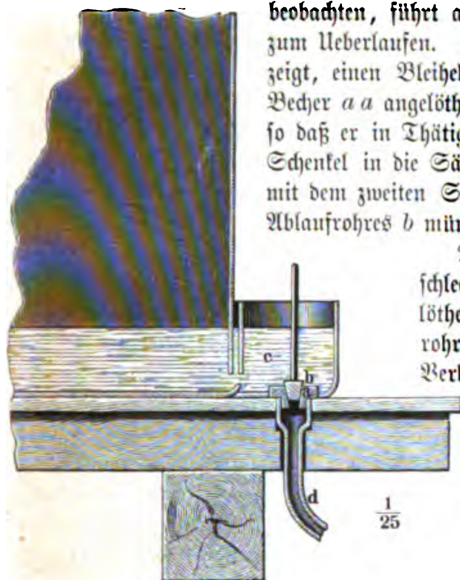
Die Nebenapparate der Bleikammern

bestehen aus folgenden Stücken:

Abflußvorrichtung für die Säure. Man bringt nie an den Kammern selbst Hähne an, die sich allerdings aus Hartblei (4 oder 5 Blei auf 1 Antimon) ganz gut machen lassen, aber einmal sich zu leicht mit Bleisulfat verstopfen und zweitens Schwierigkeiten verursachen, wenn die Verbindungsstelle undicht wird ꝛc. (Vergl. im 8. Capitel die aus Hartblei und Steinzeug combinirten March'schen Hähne.) Am besten bringt man neben der Kammer einen runden oder eckigen, oben offenen Bleikasten von derselben Höhe wie das „Schiff“ des Kammerbodens an, und verbindet diesen Kasten an oder dicht über dem Boden mit der Kammer durch ein weites Rohr; oder man löthet auch nur ein entsprechendes Stück an die

Kammer an, wie es Fig. 153 bei *c* zeigt, und läßt zur Verbindung unten einen Schlitz. An dem zweiten Kasten kann sich dann ein Hahn befinden; häufiger aber, wie die Figur es zeigt, trägt er in seinem Boden einen Ventilsitz von Hartblei *a*, in welchen ein conischer Stöpsel aus demselben Metall mit eisernem überbleitem Griff paßt (*b*). Unten an den Ventilsitz ist das Abzugsrohr *d* entweder direct angelöthet oder durch einen offenen Trichter angefügt; letzteres gestattet zwar den Abfluß besser zu beobachten, führt aber bei irgend welcher Verstopfung zum Ueberlaufen. Man kann auch, wie es Fig. 154 zeigt, einen Bleiheber anwenden, an den unten zwei Becher *a a* angelöthet sind, die ihn immer voll halten, so daß er in Thätigkeit tritt, sobald man einen seiner Schenkel in die Säure einsetzt. Man läßt ihn dann mit dem zweiten Schenkel in einen großen Trichter des Ablaufrohres *b* münden.

Fig. 153.



Das einfachste, aber durchaus nicht schlechte Verfahren ist folgendes. Man löthet ein kurzes Stück dickwandiges Bleirohr an die Kammer und macht die Verbindung durch Umgießen mit Blei recht stark. Dieses Rohr endigt über dem Trichter des Ablaufrohres und ist durch einen guten Kautschukstopfen verschlossen. Der Arbeiter nimmt diesen mit der Hand heraus und steckt ihn später ebenso wieder ein, worauf er sich in einem dabei stehenden Wassereimer sofort die Säure von den Händen abwäscht.

Eine sehr gute Einrichtung ist folgende. Der Trichter des Ablaufrohres *a* ist verlängert, wie es Fig. 155, a. f. S., zeigt. Der Heber *b* ist in dem Gefäße *c*, das mit der Bodensäure communicirt, oder auch hinter dem Kammeraufstand selbst fest angebracht. Dagegen ist ein unten geschlossener Cylinder *d*, welcher den längeren Heberschenkel einfaßt, so aufgehängt, daß man ihn mit der Kette *e* über die Rolle *f* beliebig auf- und niederziehen und vermittelst Einhakens in den Haken *g* an jeder Stelle festhalten kann. Der Cylinder *d* bildet einfach eine Verlängerung des äußeren Schenkels von *b*; wenn er ganz hinaufgezogen wird, so daß sein Ueberlaufrohr *h* über das Niveau der Säure in *c* kommt, so wird er aufhören zu laufen; aber wenn *h* unter dieses Niveau kommt, wird der Heber sofort anfangen zu laufen, und zwar um so schneller, je tiefer man *d* herabläßt. Diese Einrichtung gewährt die Möglichkeit, mit aller Reinlichkeit zu arbeiten und den Säureabfluß beliebig schneller oder langsamer erfolgen zu lassen.

Fig. 154.

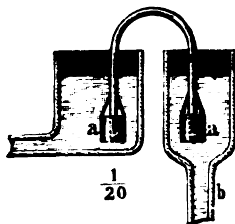
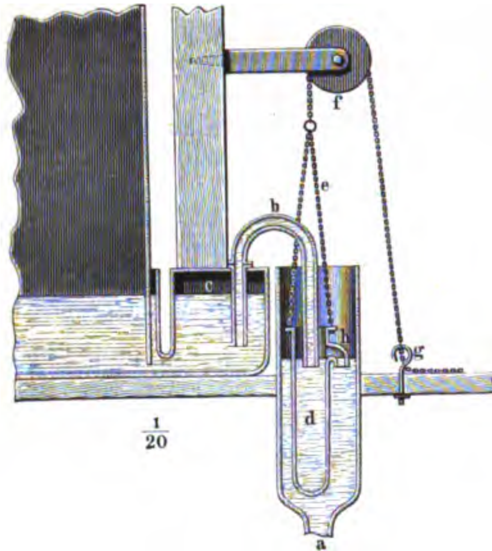


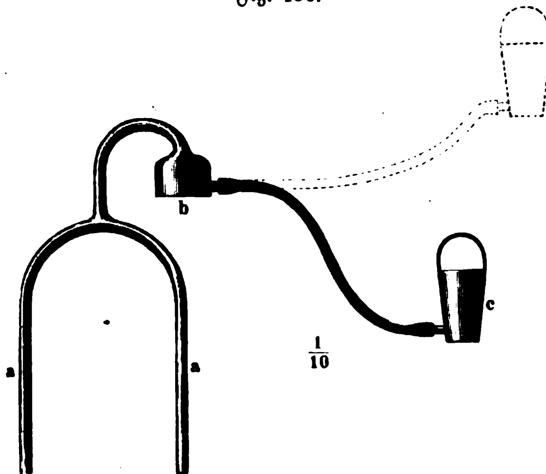
Fig. 156 zeigt einen Heber, der für heiße Säuren u. dergl. dienlich ist, um an verschiedenen Orten in der Fabrik gebraucht zu werden. An den Scheitel des Hebers *a a* ist durch ein gebogenes Rohr das geschlossene Bleigefäß *b* angesetzt, welches durch einen Gummischlauch mit dem offenen Gefäße *c* in Verbindung steht. Man füllt letzteres mit Säure, hebt es in die punktirte Stellung, worauf sich erst das Gefäß *b* und dann der Heber *a* füllt, und senkt *c* nieder, worauf der Heber zu laufen anfängt, indem etwas Säure aus *b* nach *c* zurückläuft und so eine Luftverdünnung in *a a* entsteht.

Fig. 155.



Wir wollen hier auch die besten Einrichtungen zur Ansetzung von Hebern in Glasballons oder anderen Gefäßen mit ätzenden Flüssigkeiten beschreiben. Das einfachste und wirksamste Verfahren ist das in Fig. 157 gezeigte. Ein gläserner oder bleierner Heber *a* ist durch einen guten Kautschukstopfen gesteckt, den man stark conisch wählt, damit er auf Flaschen von sehr verschieden weiter Mündung paßt; durch denselben Stopfen geht ein kurzes Rohr *b* hindurch. Der Heber kann mit einem Hahn *c* versehen sein oder auch nicht. Man sieht sofort, daß durch Einblasen in *b* der Heber *a* in Thätigkeit gesetzt werden wird. Um ihn außer Thätigkeit zu setzen, schließt man den Hahn *c*, oder, wenn kein solcher vorhanden ist, durch Lüpfen des Stopfens, oder durch Oeffnung eines dritten in demselben zu diesem Zwecke vorhandenen Loches. Wenn, wie dies sehr häufig der Fall ist, der Hals der Säure-

Fig. 156.



ballons eine zu unregelmäßige Gestalt hat, als daß der Stopfen luftdicht schließen könnte, so hilft man mit feuchtem Thon nach, und im Nothfalle kann ein Klumpen Thon den ganzen Kautschukstopfen ersetzen.

Bode und *Wimpf's* Heber (Deutsch. Pat. Nr. 23 794; Chem. Zeit. 1885, S. 907; Verbesserungen in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 522) beruht auf einem ähnlichen Princip, mit Hinzunahme eines Kugelventils zum Ansetzen und Abstellen des Hebers. Diese Construction scheint sich besonders gut für Salpetersäure zu eignen. Auch *Alisch* (Deutsch. Pat. Nr. 9133), *Laudel* (ebend. Nr. 9307), *J. P. y More* (ebend. Nr. 28 721), *Opländer* (ebend. Nr. 30 622), *F. Starck* (ebend. Nr. 57 723) u. A. haben verschiedene Arten von Hebern construirt. *De Hemptinne* hat eine Broschüre geschrieben, in welcher er eine Menge Heber bis zu ihren Erfindern zurückverfolgt; viel Neues ist nicht dabei.

Fig. 157.



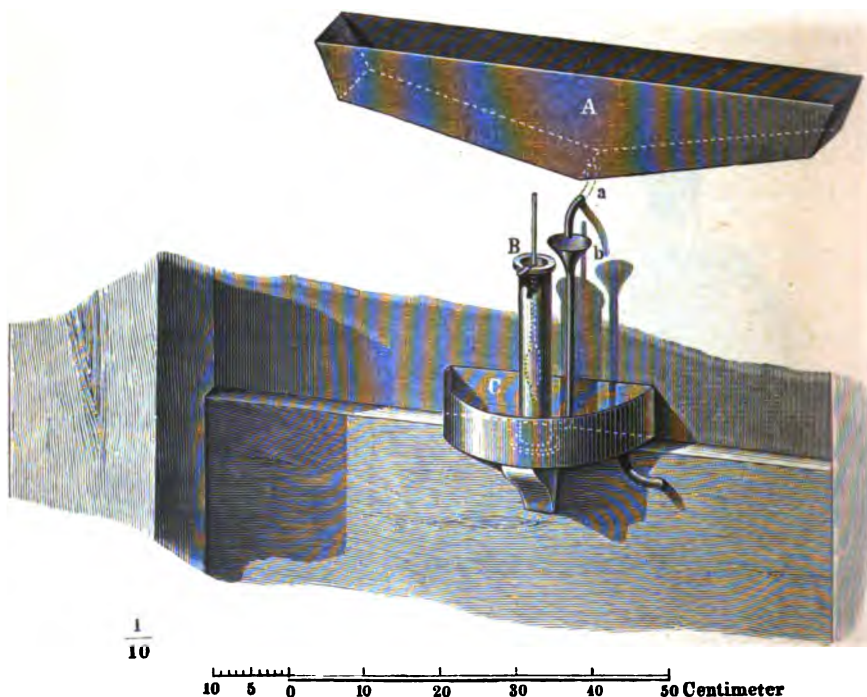
J. Cortin in Newcastle-upon-Tyne fabricirt *nicht-rotirende Säureventile* aus einer besonderen Hartbleimischung, wobei der Ventilkörper, ohne sich umzudrehen, senkrecht aus seinem Sitz gehoben wird und in diesen zurückfällt, so daß keine Reibung und daher auch sehr wenig Abnutzung stattfindet.

Säuretische (Tropfensammler) werden in den Kammern aufgestellt, um an der Menge, Stärke und an dem Salpetergehalt der sich darin verdichtenden Säure den Kammergang erkennen zu können. Sie werden in sehr verschiedener Weise ausgeführt; die von *Schwarzenberg* gegebene Zeichnung versinnlicht sie sehr gut, siehe Fig. 158, a. f. S. *A* ist ein Bleigefäß, welches ähnlich wie ein Wandkorb im Inneren der Bleikammer, etwa 0,85 m über dem Boden, angebracht und an der Wand festgelöthet ist. Die in diesem Gefäße aufgefangene Säure fließt durch das Abzugsrohr *a*, welches die Wand der Bleikammer durchbricht und daran verlöthet ist, in das cylindrische Bleigefäß *B*, in dem sich ein Aräometer befindet. Letzteres Gefäß ist nahe über seinem Boden mit dem seitlichen Ansatzrohre *b* versehen, welches höher als *B* ist und oben mit einem Trichter endigt, in den die Säure einfließt. In Folge des hydrostatischen Druckes fließt also die Säure fortwährend unten in das Gefäß *B* ein und oben durch eine kleine Schnauze wieder

heraus, und gelangt in den Behälter *C*, aus welchem sie durch ein kleines Rohr in die Bleikammer zurückgeführt wird. Je länger der Trog *A* ist, desto öfter erneuert sich die Säure in *B*, so daß man sicherere Anzeigen erhält.

An den meisten Orten werden die Cylinder *B* viel zu groß genommen, und erneuert sich daher deren Inhalt viel zu langsam, um plötzliche Aenderungen in dem Processe erkennen zu können. Weitaus vorzuziehen sind sehr kleine, etwa 20 ccm fassende, starkwandige Cylinder aus Glas oder Blei, im Uebrigen ganz von der in Fig. 158 gezeigten Gestalt, also mit seitlichem Einflußrohr. Dazu gehören entsprechend kleine Aräometerspindeln, welche nur einige wenige (etwa 10)

Fig. 158.



Baumé'sche oder Densimetergrade enthalten und daher genau genug sind. Diese Einrichtung, welche ich u. A. in der „Hermania“ zu Schönebeck gesehen habe, bewirkt, daß der Inhalt der Tropfgläser sich etwa alle 10 Minuten vollständig erneuert, was gewiß eine sicherere Beurtheilung des Kammerganges, als die gewöhnlichen großen Cylinder, gestattet.

In vielen Fabriken befinden sich außerdem S-förmige Abtropfröhrchen in den Verbindungsröhren zwischen den Kammern, zu gleichem Zwecke wie die der Säuretische.

An anderen Orten traut man dem an die Wand der Kammer angelötheten Säuretisch nicht, sondern stellt solche Tische (horizontal oder nach Art eines

Regenmessers) in einiger Entfernung von der Wand innerhalb der Kammer auf; der Tisch ruht dann auf von Bleiröhren gebildeten Füßen, oder auf einem Untersatze von hart gebranntem Thon u. dergl., um ihn über das höchste Niveau der Säure zu erheben, und hat einen durch die Kammerwand nach außen gehenden Ablauf. In manchen Fabriken (z. B. zu Außig) sind beiderlei Säuretische neben einander vorhanden, und man bemerkt daselbst, daß der Wandtisch stets zu 2 bis 3° B. schwächere Säure als der Innentisch giebt; augenscheinlich, weil an der Wand sich mehr Wasserdampf im Verhältniß zur Schwefelsäure condensirt.

Zum Entnehmen von Proben aus der Bodensäure selbst ist gewöhnlich an einer Stelle der Kammer eine Nische durch Zurückbiegen des unteren Seitenrandes angebracht. Um ganz sicher zu gehen, nehmen Manche die Proben direct aus der Kammer durch ein kleines, zu diesem Zwecke besonders angebrachtes Mannloch, das jedesmal mit feuchtem Thon u. dergl. gedichtet wird; dabei entweicht freilich etwas Gas, aber man läuft nicht die Gefahr, wie in der Nische, stagnirende Säure zu bekommen. Ein solches Mannloch mit seinem Deckel ist in Fig. 159 *a* im Durchschnitt gezeichnet, und genau ebenso können auch die

Fig. 159.

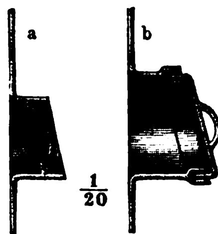
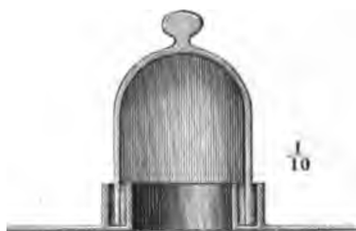


Fig. 160.



großen Mannlöcher construirt werden. Man giebt den Deckeln wohl auch einen umgebogenen Rand, und läßt sie in eine mit feuchtem Thon gefüllte Nuth des Mannlochumfanges eingreifen (Fig. 159 *b*). Bei größeren Kammern bringt man mehrere Säuretische, Mannlöcher ꝛc. an.

Zum Probeziehen selbst wendet man einen Stechheber von Blei oder Glas an, den man langsam und gleichförmig einsenkt, um möglichst alle Schichten der Säure in ihm vertreten zu bekommen; es bestehen häufig große Unterschiede zwischen der Säure am Boden und an der Oberfläche.

Bei allen gehörig eingerichteten Kammern sind Thermometer an verschiedenen Stellen ihrer Länge (etwa auf je 10 bis 15 m) eingelassen, deren Scala nach außen vorragt. Dieses Mittel ist selbstredend viel besser, als das oft angewendete des Prüfens durch Auflegen der Hand auf die Kammerwand.

Für Kammern von nicht über 30 m Länge findet man oft nur je einen Säuretisch, Thermometer ꝛc. Bei größeren Kammern braucht man deren mehrere, gewöhnlich etwa je einen für 20 m Länge.

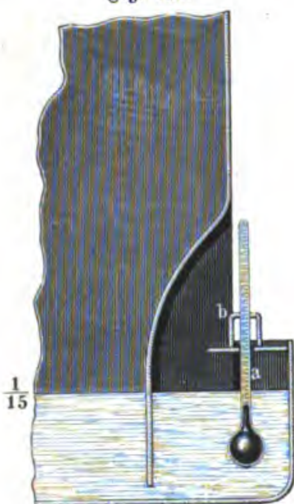
Den Druck in den Kammern kann man mit irgend einem der am Schlusse dieses Capitels zu beschreibenden Anemometer (Zugmesser) messen.

Auch findet man zuweilen Probestöpsel von Thon, um den Druck im Inneren der Kammer beim Herausnehmen anzuzeigen. Die Spannung der Gase

wird auch oberflächlich erkannt durch Aufheben der kleinen Mannlochdeckel, Fig. 160, a. v. S., welche immer oben auf der Kammerdecke mit hydraulischem Verschlusse angebracht sind, und welche zweckmäßig aus Glasglocken bestehen, um die Glasfenster in den Kammern zu beleuchten (s. u.).

Zum Messen der Höhe des Säurestandes dienen entweder stationäre Maßstäbe von Blei, welche aber schwer abzulesen und nicht sehr genau zu machen sind, oder Stangen von Kupfer mit genauer Maßtheilung, welche jedesmal eingetaucht werden, aber immer an derselben Stelle, weil eine Kammer doch nie absolut im Niveau ist, oder die in Fig. 161 abgebildete Einrichtung eines gläsernen Schwimmers *a*, geführt durch ein kleines Bleigerüst *b*, dessen obere Kante zugleich zum Ablesen des Schwimmers dient; sein Nullpunkt ist natürlich dem entsprechend bezeichnet. Freilich wird der Schwimmer je nach der (unter gewöhnlichen Umständen ja nur sehr unbedeutenden) Aenderung des specifischen Gewichtes in der Kammer mehr oder weniger tief einsinken, weshalb man ihm eine recht große Kugel giebt, um diesen ohnehin geringen Unterschied noch weniger bemerklich zu machen; er ist sonst bei Weitem das bequemste Mittel zur Ablesung des Säurestandes.

Fig. 161.



Ein sehr wichtiges Mittel zur Beurtheilung des Kammerganges, das man aber merkwürdiger Weise in vielen Fabriken gar nicht findet, sind Glasscheiben (Laternen) zur Beobachtung der Farbe des Kammerinneren. Wenn man sich einmal an diese gewöhnt hat, so glaubt man sie gar nicht mehr entbehren zu können; so groß ist die Bequemlichkeit, welche sie gewähren. Man bringt die Scheiben (etwa 20 bis 25 cm im Quadrat groß) in bequemer Augenhöhe an, und zwar an den Stellen der Kammerlängsseiten, welche in einer Linie mit den durch Glasglocken bedeckten Mannlöchern in der Decke liegen; dadurch bekommt man hinreichende Beleuchtung. Stehen die Kammern unter Dach, so wird man sich auf andere Weise zu helfen wissen, um eine Beleuchtung der Scheiben hervorzubringen, z. B. durch zwei gegenüberstehende Scheiben, welche mit Fenstern in dem Kammerhause correspondiren &c. Die Scheiben werden in kleine Bleifalze mit Leinöl-Bleiweißkitt eingesetzt. Man findet öfters die Behauptung ausgesprochen, daß die Farbe des Gasgemenges, durch die ganze Breite der Kammer hindurch, oder in der diagonalen Linie von der Seite bis nach dem Decken-Mannloch betrachtet, zu dunkel sei, und daß es sich daher besser empfehle, solche „Laternen" in den Verbindungsröhren anzubringen. Dies ist das gerade Gegentheil dessen, was zweckmäßig ist; gerade weil die Gasschicht im ersteren Falle so viel tiefer ist, wird die Beobachtung der Farbe um so empfindlicher und genauer; ein Erblassen der Kammerfarbe, welches bei einer Gasschicht von 6 m Tiefe schon ganz deutlich ist, wird bei einem Rohre von 0,5 m Durchmesser erst wahr-

nehmbar werden, wenn es zehnmal intensiver ist. Nur in der ersten Kammer, oder da, wo nur eine sehr lange Kammer vorhanden ist, im ersten Theile derselben, wird durch die reichliche Condensation das Gasgemenge zu trübe und dunkel sein, als daß man seine Farbe beobachten könnte; das ist aber gerade dort ganz unnöthig, und man kann überhaupt die Glasscheiben dort ganz fortlassen, denn nur in dem letzten Theile des Kammersystemes kommt es darauf an, immer einen Ueberschuß von rothen Dämpfen wahrnehmen zu können. Der Verfasser steht also nicht an, aus eigener vieljähriger Erfahrung die Anbringung von Glasscheiben in oben erwähnter Art in den Kammerwänden selbst auf das Wärmste zu empfehlen.

Hier und da zieht man den gewöhnlichen seitlichen Kammerfenstern, welche etwas schwierig rein zu erhalten sind, Glasglocken nach Art der in Fig. 160 gezeigten vor, welche auf besonderen kurzen, weiten, knieförmigen Seitenstutzen in der Kammerwandung angebracht sind. Wenn diese Glocken schmutzig geworden sind, so kann man sie augenblicklich gegen reine vertauschen. Man behauptet, daß diese Seitenglocken alle Wechsel in der Kammeratmosphäre ebenso gut wie die in den Kammerwänden selbst angebrachten Fenster zeigen; aber nach anderweitiger Auskunft trifft dies doch nicht zu; oft sind die Seitenglocken noch ganz gelb, während die Kammern schon weiß sind und umgekehrt, da eben der Austausch in diesen Seitenknieen kein augenblicklicher ist.

Apparate zur Einführung der Salpetersäure in die Bleikammern.

Diese theilen sich in zwei große Classen, je nachdem die Salpetersäure aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, das durch die Röstgase aus den Schwefel- oder Kiesöfen erhitzt wird, in gasförmiger Gestalt, gemischt mit den Röstgasen, in die Kammern eintritt, oder in besonderen Apparaten in flüssiger Form bereitet und in solcher in die Kammern eingeführt wird. Welches von beiden Systemen das beste sei, darüber sind die Ansichten noch nicht völlig übereinstimmend. Das System mit gasförmiger Säure, welches früher ganz allgemein war, das auch jetzt noch in ganz England das herrschende ist und auf dem Continent an ziemlich vielen Orten angetroffen wird, hat den Vorzug der größeren Einfachheit und Ersparniß an Arbeit und Brennmaterial. Der dafür auch angeführte Vorzug, daß man geringeren Verlust als bei der Darstellung flüssiger Säure habe, die man doch wieder vergasen müsse, ist freilich nicht so groß, als es auf den ersten Blick aussieht, denn auf einem irgend längeren Wege der Gase bis zu den Kammern wird sich leicht etwas Salpetersäure verdichten und zum Zerfressen des Mauerwerks, Eisens 2c. Veranlassung geben, während die flüssige Salpetersäure immer genau da eingeführt wird, wo man sie braucht. Auch wird in Folge der Anwesenheit von Salpetersäure im Röstgase die Schwefelsäurebildung in demselben leicht zu früh anfangen, ehe das Gas in die Kammern gelangt ist, namentlich wenn es durch Säureverdampfpfannen, Flugstaubkammern u. dergl. zu stark abgekühlt wird. Bei Anwendung des Gloverthurmes jedoch fällt diese Gefahr so gut wie ganz weg. Dagegen befürchten Manche, daß in den Salpeteröfen bei zu starker Hitze der Röstgase das Zersetzungsgefäß so heiß werden könne, daß sich

ein Theil der Salpetersäure nicht nur zu niederen Säuren des Stickstoffs, sondern bis zu Stickoxydul oder gar freiem Stickstoff hinab zersetze; doch nehmen die Arbeiter gewöhnlich so viel Schwefelsäure, daß dieser Fall nicht leicht eintreten wird, und die Bildung von Stickoxydul oder gar Stickstoff findet gar nicht so leicht statt, wie man früher gemeint hat (s. später). Die Vortheile, welche die Einführung der Salpetersäure in flüssiger Form gewährt, sind folgende: Erstens die Vermeidung des Einströmens von falscher Luft in die Kammern und des Ausströmens von Röstgasen in die Atmosphäre, welche beide bei vielen (aber nicht allen) Systemen der Anwendung von gasförmiger Säure eintreten und häufig sehr lästig fallen. Zweitens die Möglichkeit, beliebige Mengen von Salpetersäure anzuwenden und zwar so schnell wie man will, während man in dem anderen Falle von der Hitze der Röstgase abhängig ist, welche gerade bei schlechtem Röstprocesse, wo man am meisten Salpetersäure braucht, zuerst im Stiche läßt. Drittens und vor Allem die genaue Regulirung, welche die Speisung mit flüssiger Säure zuläßt, und der ganz continuirliche Zulauf derselben, im Gegensatze zu der stoßweisen Entwickelung der gasförmigen Säure aus der Salpetermischung. Diese Vortheile haben dahin geführt, daß auf dem Continent die meisten der neueren Fabriken zur flüssigen Salpetersäure übergegangen sind; daß sie dabei weniger Chilisalpeter consumiren, als die mit Salpetermischung arbeitenden, ist jedoch keineswegs erwiesen.

Nach Muspratt's Dictionary of Chemistry (1852) II, 1029 soll sogar umgekehrt ein continentaler Fabrikant, der früher mit flüssiger Salpetersäure arbeitete, in England die Anwendung des festen Salpeters gesehen und bei seiner Rückkehr nach Hause ein Drittel seines Salpeters durch Einführung des englischen Processes erspart haben. Dieses spricht freilich nicht sehr für die Sorgfalt, mit der jener Fabrikant früher gearbeitet hatte, und ist sicher in keiner Weise maßgebend. In neuerer Zeit ist der entgegengesetzte Uebergang häufig vorgekommen. Nur dann wird die Anwendung der flüssigen Salpetersäure Nachtheil bringen, wenn der Einführungsapparat für dieselbe nicht so construirt ist, um sie vollständig zu verflüchtigen oder in gasförmige Producte zu verwandeln, ehe sie den Boden der Kammer erreicht, den sie sonst angreifen würde. Die Zersetzung der Salpetersäure geschieht durch die Einwirkung der schwefligen Säure und des Wasserdampfes, und diese müssen so einströmen, daß ihnen die Salpetersäure möglichst ausgesetzt ist.

In großen Fabriken hat die Anwendung des festen Salpeters den Vortheil, daß man einer solchen Beschädigung der Kammer, wie sie bei unvorsichtiger Behandlung mit flüssiger Säure bei nicht ganz genauer Aufsicht eintreten kann, nicht ausgesetzt ist, während doch auch die stoßweise Entwickelung der Salpeterdämpfe dadurch weniger schädlich wird, daß man mehrere Entwickelungsapparate anbringt, und dieselben abwechselnd beschickt, etwa alle Stunden, nachdem gerade ein neuer Pyritofen beschickt worden ist. Man bekommt auf diese Weise die größere Entwickelung von Salpeterdämpfen parallel laufend mit derjenigen von schwefliger Säure, was sicher recht rationell genannt werden kann. Noch sicherer wird dies, wenn man eine Einrichtung anbringt, um die zur Zersetzung des Salpeters dienende Schwefelsäure nicht auf einmal, sondern allmälig zulaufen zu

lassen. In der That wollen die besten der großen englischen Fabriken, welche sämmtlich festen Salpeter anwenden, mit ebenso wenig Salpeter und mit ebenso gutem Ausbringen an Schwefelsäure arbeiten, als dies die besten der mit flüssiger Salpetersäure arbeitenden continentalen Fabriken thun, und auch auf dem Continent arbeiten die mit festem Salpeter beschickenden Fabriken im Ganzen ebenso gut wie ihre Nachbarn mit flüssiger Salpetersäure. Es ist jedoch sehr schwierig, solche Angaben zu controliren, da sehr wenige Fabrikanten ihre wirklichen Betriebszahlen Anderen mittheilen, und viele derselben diese Zahlen gar nicht einmal selbst mit dem Grade der Genauigkeit kennen, der für die Entscheidung dieser Frage nöthig wäre.

Ohne allen Zweifel kann der Kammerproceß in regelmäßigerer Weise bei continuirlicher Zufuhr von flüssiger Salpetersäure geführt werden (vgl. Eschellmann's Versuche in Widnes im siebenten Capitel). Der früher berechtigte Einwand gegen dieses System, daß im Falle eines Zusammensturzes der „Cascaden" (s. unten) die erste Kammer sehr leiden müsse, ist dahingefallen, da man diese Cascaden entweder durch Einführung der Salpetersäure in den Gloverthurm oder durch Zerstäuber vollkommen ersetzen kann, und dies in den allermeisten Fabriken wirklich gethan hat. Die Arbeit, welche die Darstellung der Salpetersäure in großen Apparaten und ihre Condensation erfordert, ist kaum größer als die des fortwährenden Einsatzes von festem Salpeter bei dem englischen System; der Verbrauch von Schwefelsäure ist bei dem ersteren System erheblich geringer, als bei dem letzteren, was durch die selbstverständlich eintretende Verwerthung des Bisulfats nicht ganz compensirt wird, und dies zahlt einen Theil der Kohlen für die Heizung der Salpetersäureretorten, welche man übrigens bisweilen durch die Pyritofengase bewirkt.

Diese Gründe erklären es, warum in der Mehrzahl der continentalen Fabriken die Anwendung von flüssiger Salpetersäure für den Kammerproceß trotz der größeren (zum Theil auch nur scheinbar größeren) Mühe vorgezogen wird. Wenn man alle Unannehmlichkeiten des englischen Verfahrens, das Entweichen von schädlichen Dämpfen, das Ueberlaufen der Mischung, die hin und wieder vorkommende unvollkommene Zersetzung des Salpeters, die öftere Einführung von falscher Luft in die Kammern, zusammenfaßt, so überwiegt dies doch die auf die Fabrikation und Speisung mit Salpetersäure verwendete Mühe. Daß trotzdem sämmtliche englische Fabrikanten letzteres verschmähen, läßt sich wohl nur aus der Furcht davor erklären, daß der Uebergang von ihrem System zu flüssiger Salpetersäure bei den nicht daran gewöhnten Arbeitern Schwierigkeiten machen würde. Wie sehr aber die Unvollkommenheit des jetzigen Systems in England selbst gefühlt wird, das wird durch die verschiedenen später zu erwähnenden Versuche zur Speisung der Kammern mit einer Lösung von Natronsalpeter erwiesen, welche auf irrationeller Basis beruhen und nothwendiger Weise fehlschlagen mußten.

Wir werden nun beide Arten der Salpetersäureeinführung besprechen, und zwar zunächst die

Einführung der Salpetersäure im gasförmigen Zustande.

Die dafür gebräuchlichen Einrichtungen sind zum Theil schon oben, bei Beschreibung der Schwefel- und Pyritöfen, an den passenden Stellen besprochen worden. Es ist daselbst auch schon auf die Nachtheile hingewiesen worden, welche es mit sich bringt, wenn man die Salpetertöpfe in den Oefen selbst oder überhaupt so aufstellt, daß das überkochende saure Natriumsulfat in die Oefen laufen kann. Man bestimmt also neuerdings immer (wenigstens in England) einen speciell für diesen Zweck im Gascanale hergestellten weiteren und höheren Raum, den Salpeterofen, für diesen Zweck. Er liegt über, oder noch besser hinter den Pyritbrennern, besitzt die nöthigen Arbeitsthüren und eine Bodenplatte von Gußeisen mit aufstehendem Rande zur Aufsammlung des Ueberkochenden. Die Salpetertöpfe selbst haben verschiedene Gestalt, wie sie z. B. Fig. 162 zeigt. Bei *aa* sieht man unter dem Boden angegossene Leisten, welche das Hin- und Herschieben der Töpfe erleichtern. Sie fassen $3^1/_2$ bis 5 **kg** Salpeter. Die Arbeit mit diesen Töpfen, welche man merkwürdiger Weise noch in manchen sonst tadellos eingerichteten Fabriken trifft, ist eine sehr mühsame und unvollkommene. Während des Entleerens und Füllens müssen die Thüren des Gascanals weit offen bleiben, was noch schädlicher, als bei den Kiesöfen ist. Die schweren Töpfe mit ihrer geschmolzenen Füllung müssen mit langen, gabelförmigen Werkzeugen erfaßt, herausgezogen und entleert werden, wozu große Kraft und Geschicklichkeit gehört. Die frischen Töpfe werden mit Salpeter beschickt in den Ofen gerade innerhalb der Thür gestellt, aus einem Kruge wird die nöthige Schwefelsäure nach Augenmaß zugegossen und der Topf weiter hinein an seinen Platz gestoßen; dann erst kann man die Thür schließen. Wenn der Zug gut ist, so dringt sehr viel Luft ein,

Fig. 162.

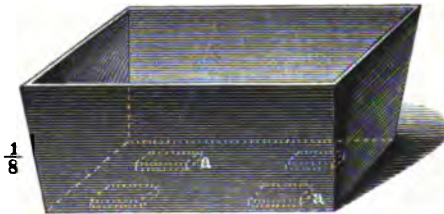
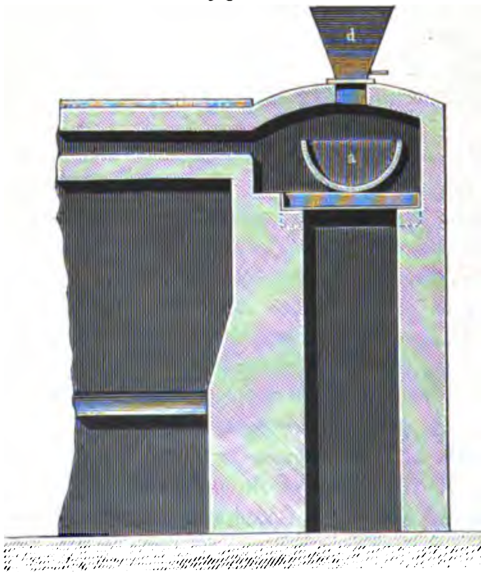
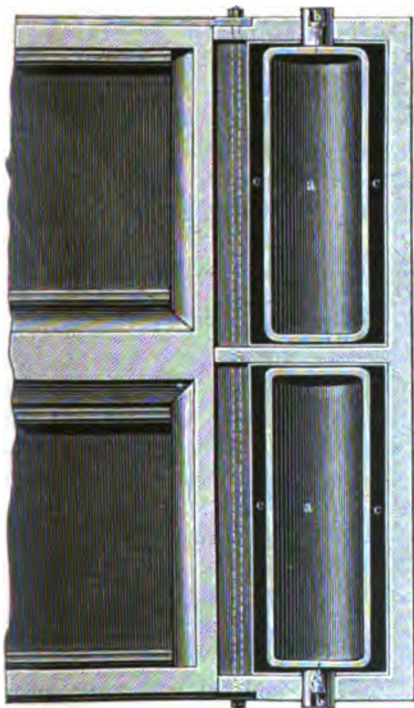


Fig. 163.



welche hier gar kein Hinderniß, wie in den Pyritöfen, vorfindet; wenn er aber nicht sehr stark ist (wie das gewöhnlich der Fall sein wird), dann dringt so viel Gas heraus, daß man die Operation („potting“ heißt sie im Englischen) weit hin in der Nachbarschaft riechen kann. Zwar könnte man dem durch specielle Schiebervorrichtungen zum größten Theil vorbeugen, scheut aber wieder die Complication der dazu nöthigen Einrichtung (siehe jedoch den amtlichen Belgischen Bericht von 1855, S. 23). Die Salpetertöpfe nutzen sich sehr schnell ab und müssen oft erneuert werden, namentlich, wenn man zur Zersetzung des Salpeters, wie dies der Bequemlichkeit wegen häufig geschieht, Kammersäure anwendet; sie halten viel länger, bei besserer Zersetzung des Salpeters, wenn man Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) nimmt.

Fig. 164.



Viel vollkommener als die eben beschriebene Methode ist diejenige, wobei der Salpeter in einem feststehenden Apparate zersetzt und das flüssige, saure Natriumsulfat durch ein Rohr abgelassen wird. Dazu dient ein halbcylinderförmiger gußeiserner Apparat *a*, Fig. 163 und 164, mit angegossenem, etwas conisch ausgebohrtem Rohre *b*. Dieses ragt aus dem Salpeterofen heraus und ist während der Operation durch einen eingeschliffenen Eisenstopfen mit langem Stiel verschlossen; außen befindet sich darunter eine Eisenplatte mit Rand zum Auffangen des ausfließenden Sulfats, welches darauf sofort erstarrt. Die inwendig angebrachte Platte *c* fängt das Ueberschäumende auf. Der Salpeter wird durch den mit Schieber versehenen Trichter *d* eingebracht, und nach Wiedereinstecken des Schiebers durch Auffüllen mit der nächst zu verwendenden Quantität Salpeter gasdicht gemacht. Ein (in der Zeichnung nicht angegebenes) S-förmiges Rohr dient zum Einfüllen der Schwefelsäure, für welche am besten ein kleines Reservoir mit Hahn oder Heber darüber angebracht ist; man sollte die Schwefelsäure aus dem Reservoir durch ein Rohr mit sehr verengter Spitze in das S-förmige Rohr einlaufen lassen, damit das Einlaufen längere Zeit dauert und der Salpeter nur allmälig zersetzt wird. Eine (ebenfalls nicht gezeichnete und oft nicht vorhandene) eiserne Rührkrücke, deren Stiel durch die Vorderwand über *b* in einer so dicht wie möglich schließenden oder mit Lehm verklebten Oeffnung geht, dient zum Ausgleichen der Mischung in der Pfanne, und zum Umrühren mit der

Säure. Man beschickt einen Apparat von der hier gezeichneten Größe mit je 25 kg Salpeter, den man bequem in zwei Stunden zersetzen kann. Jedenfalls aber sollte man zwei oder mehr solcher Apparate haben, um durch abwechselnde Beschickung mehr Regelmäßigkeit in den Strom des Salpetersäuregases zu bringen.

Eine noch bessere Art der Einmauerung, als die gezeichnete, ist es, wenn man die Salpeterpfannen auf Eisenschienen so setzt, daß die Röstgase auch unter ihren Boden, also ringsherum, streichen können; die Platte zum Auffangen des Ueberschäumenden, welche ebenfalls den Boden des Salpeterofens bildet, muß also dann etwas tiefer angebracht sein.

Einführung der Salpetersäure im flüssigen Zustande.

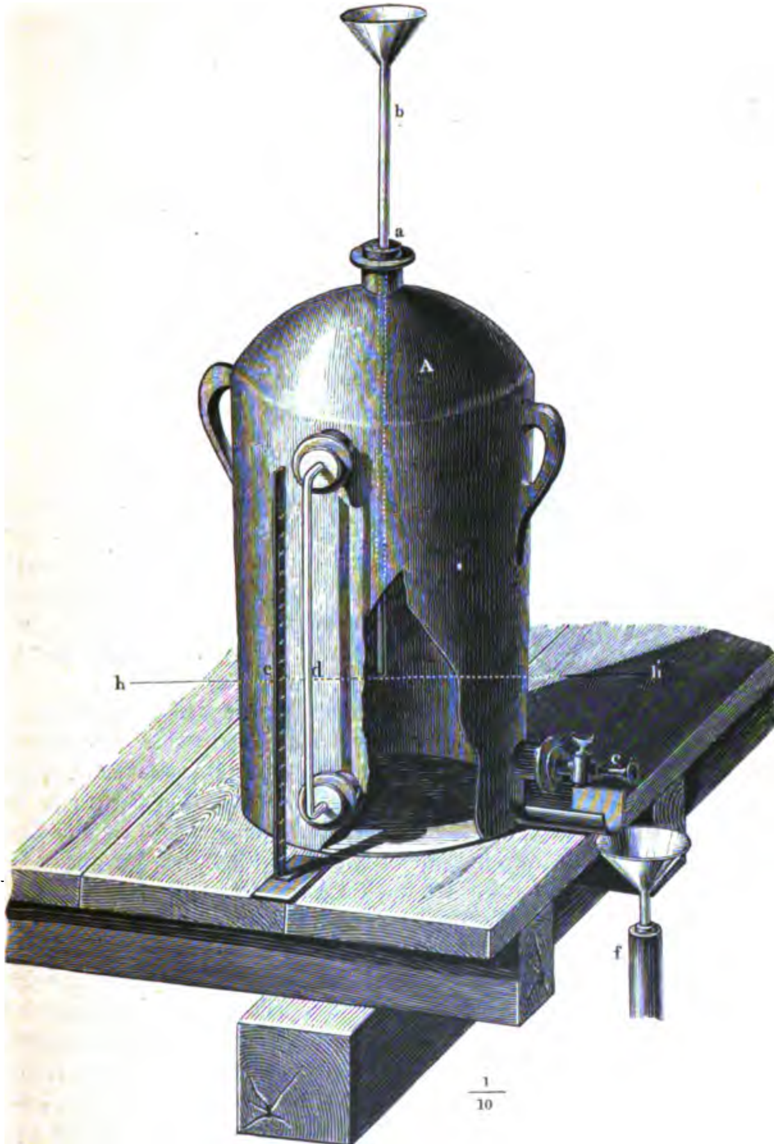
Man verwendet die Salpetersäure in der Stärke, wie sie ohne Mühe aus den früher beschriebenen Retorten gewonnen wird; sie kann übrigens, namentlich im Gloverthurm, auch noch beliebig schwächer, etwa 30° B. (26° D.) oder selbst darunter, angewendet werden.

Ueber die Einführung der Salpetersäure citiren wir zunächst Schwarzenberg's Werk, S. 345 ff.

„Fertig gebildete Salpetersäure kann nicht leicht anders als in tropfbar flüssigem Zustande in die Bleikammern eingeführt werden. Dabei ist es für den guten Erfolg des Betriebes von großer Wichtigkeit, einen möglichst gleichförmigen, continuirlichen Zufluß der Säure herzustellen, der sich leicht nach Bedürfniß regeln lassen muß. Am einfachsten läßt sich dies mit Hülfe eines von Mariotte erfundenen Apparates ausführen, welcher eine constante Ausflußgeschwindigkeit giebt und der in mehreren Schwefelsäurefabriken, z. B. auf den Freiberger Werken, benutzt wird. Fig. 165 stellt einen solchen Apparat im Maßstabe von ein Zehntel der wirklichen Größe dar. Das aus gebranntem Thon gefertigte Gefäß *A*, welches die Salpetersäure enthält, ist mit dem durchbohrten Kautschukpfropfen *a*, in welchen die Glasröhre *b* luftdicht eingesteckt ist, geschlossen. Diese Röhre dient als einziger Weg, auf dem atmosphärische Luft in das Gefäß *A* eindringen kann, um den Raum der durch den Hahn *c* ausfließenden Säure einzunehmen. Da die über dem Niveau *h h'*, bis zu welchem die Glasröhre herabreicht, befindliche Flüssigkeit durch den Druck der Atmosphäre getragen wird, so kann nur die Druckhöhe der Säure, welche unter diesem Niveau ist, auf den Ausfluß wirken. Diese wirksame Druckhöhe bleibt aber constant, so lange die Säure nicht unter dieses Niveau herabsinkt. Zur Beobachtung des Standes der Flüssigkeit im Gefäß dienen der dicht eingesetzte gläserne Niveauzeiger *d* und der daneben stehende, aus Blei gefertigte Maßstab *e*. Die Nachfüllung des Gefäßes kann durch die offene Glasröhre *b*, welche zu diesem Zweck am oberen Ende mit einem Trichter versehen ist, geschehen. Dabei ist der Pfropf *a* etwas herauszuziehen, um der verdrängten Luft den Ausfluß zu gestatten; diese Manipulation kann aber vermieden werden, wenn man eine zweite enge Röhre in den Pfropf einsteckt, welche mit einem Quetschhahn geschlossen und nur während der Füllung des Gefäßes geöffnet wird. Die ausfließende Säure gelangt durch gläserne oder thönerne Röhren, deren Anfang bei *f* sichtbar ist, in eine der Bleikammern auf die Vertheilungsapparate.“

In mehreren Fabriken regelt man den Zufluß der Salpetersäure vermittelst zweier Reservoire. Sie werden abwechselnd gefüllt, indem man nach Ablauf von

Fig. 165.



10 0 10 20 30 40 50 Centimeter.

je 12 Stunden einem derselben die nöthige Salpetersäure zuführt, so daß also jedes in 24 Stunden einmal neu gefüllt wird. Der Zufluß der Säure in die Bleikammer findet fortwährend aus beiden Reservoiren zugleich statt; wenn das eine derselben die Hälfte seiner Säure abgegeben hat, so ist das andere leer geworden und wird frisch gefüllt. Auf diese Weise compensirt man einigermaßen den Wechsel der Druckhöhen und erzielt eine größere Gleichförmigkeit des Zuflusses der Säure, als bei Anwendung eines einzigen offenen Reservoirs, kann aber selbstverständlich bei Weitem nicht die beim Apparat von Mariotte stattfindende Regelmäßigkeit erreichen.

Bode hat (Dingl. polyt. Journ. **220**, 538) die gewöhnliche Mariotte'sche oder Schluckflasche verbessert. Sie leidet an dem Uebelstande, daß bei sehr langsamem Auslaufen, wie es in diesem Falle die Regel ist, das kleinste Sandkorn ꝛc. schon die Hahnöffnung verstopft und die Flasche überhaupt gar nicht mehr als Regulator für constanten Abfluß fungirt.

Fig. 166.



Dies hat Bode vermieden, indem er dem Bodenhahn die Regulirung ganz abnimmt, und wie es Fig. 166 zeigt, den Hals der Flasche durch einen Gummistopfen dicht verstopft, in welchem ein Rohr *a* bis zum gewünschten Niveau niedergeht und außen durch den Gummischlauch *b* mit dem Metall- oder besser Glashahn *c* (von 3 mm Bohrung) verbunden ist. Eine in verschiedenen Einzelheiten noch weiter verbesserte Schluckflasche ist von Liebig in Post's Zeitschr. f. d. chem. Großgew. f. 1878, Heft 2, beschrieben.

Früher benutzte man allgemein zur Zersetzung der Salpetersäure eine oder zwei kleine Bleikammern, sogenannte Tambours, von etwa 7 m Länge, 3 m Breite und 3,5 m Höhe, oder Cylinder von 3 bis 4 m Durchmesser und 3,5 m Höhe, welche zwischen dem Schwefelofen und der großen Bleikammer errichtet wurden. In der zweiten dieser Kammern befanden sich die Cascaden ꝛc., in denen die Zersetzung der Salpetersäure vor sich ging. Sie stand in etwas höherem Niveau als die erste kleine Kammer, in welche die gebildete Schwefelsäure abfloß, und welche nur dazu dienen sollte, um diese Säure noch ferner der Einwirkung der schwefligen Säure auszusetzen und sie dadurch vollkommen von Säuren des Stickstoffs zu befreien. In diese erste Kammer wurde so viel Wasserdampf eingeführt als nöthig, um die Bildung der Kammerkrystalle zu verhindern, oder um diese Verbindung zu zersetzen, wenn sie etwa in der aus der zweiten Kammer kommenden Schwefelsäure enthalten war. Die Säure, welche sich in der ersten kleinen Kammer sammelte, floß aus derselben in die große Bleikammer ab.

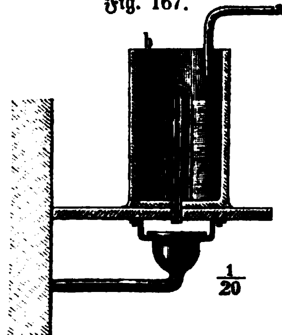
Bei richtigem Verfahren ist jedenfalls der erste Tambour unnöthig. Denn man kann die Schwefelsäure schon in derselben Kammer frei von Stickstoff-

verbindungen erhalten, in welcher die Salpetersäure zersetzt wird, wenn man letztere lange genug der Einwirkung der schwefligen Säure aussetzt und den Wassergehalt so regelt, daß die entstehende Schwefelsäure etwas mehr als 4 Aeq. Wasser auf je 1 Aeq. Säure enthält. In manchen Fabriken war nur die fehlerhafte Einrichtung des Cascadenapparates die Ursache davon, daß die Schwefelsäure in der zweiten kleinen Kammer oft eine bedeutende Menge von Salpetersäure enthielt.

Die Tambours sind aber überhaupt ganz unnöthig; man kann die Cascaden sehr gut in der ersten großen Kammer selbst aufstellen, und wo die Salpetersäure, was ja jetzt ohnehin in allen besseren Fabriken geschieht, durch den Gloverthurm eingeführt wird, fallen die Cascaden ohnehin ganz weg.

In manchen Fabriken zieht man es vor, die Salpetersäure nicht in einem ganz dünnen Strahle continuirlich, sondern in größeren Mengen intermittirend zufließen zu lassen, wozu fast immer eine heberartige Vorrichtung, wie z. B. in Fig. 167, dient. Das Rohr *a* führt Salpetersäure in ein Thongefäß *b*, durch dessen Boden ein Rohr *c* geht, das oben etwa bis drei Viertel der Höhe von *b* reicht und beiderseitig offen ist. Darüber steht das weitere Rohr *d*, welches oben geschlossen, unten aber offen ist, so daß die aus *a* zufließende Säure auch den Raum zwischen *c* und *d* erfüllt. Sobald die Säure darin bis zur oberen Mündung von *c* gestiegen ist, wird dieses zusammen mit *d* einen Heber bilden, welcher zu laufen anfängt und in kürzester Zeit den Inhalt von *b* fast ganz entleert, worauf sich dieses wieder ganz allmälig füllt, bis die Säure wieder bis an die obere Mündung von *c* gestiegen ist u. s. f.

Fig. 167.

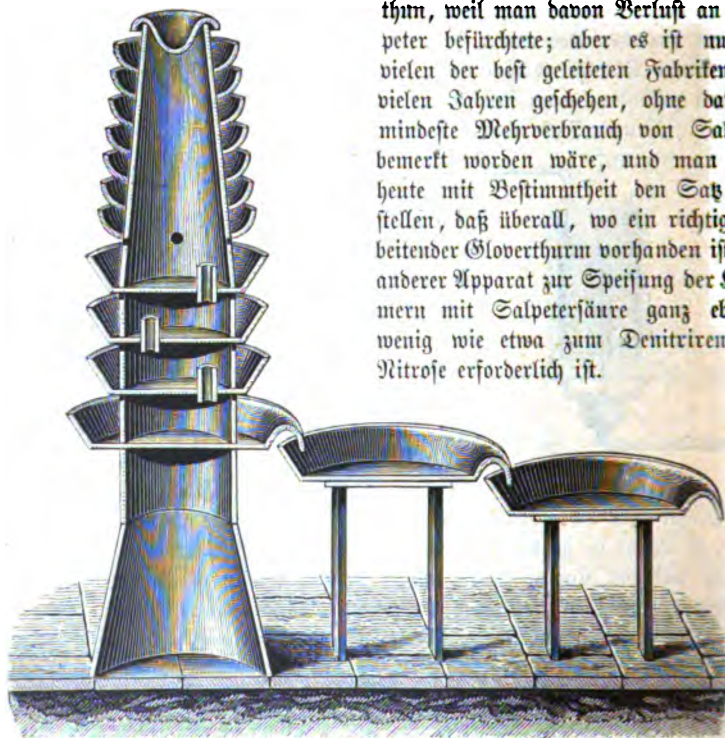


Wenn man die Salpetersäure einfach in die Bleikammern einlaufen lassen wollte, so würde sie großen Schaden thun. Sie würde sich in der Kammersäure auflösen und den Kammerboden schnell zerstören; auch würde ein großer Theil derselben mit der zum Verbrauch abgezogenen Säure verloren gehen. Man muß daher dafür sorgen, daß keine Salpetersäure als solche auf dem Boden der Kammer anlangt, daß sie vielmehr schon vorher in gasförmige Stickoxyde zersetzt wird. Dies geschieht, indem man sie der Wirkung von schwefliger Säure, d. h. den Kammergasen selbst, aussetzt. Vor der Einführung des Gloverthurmes und selbst noch lange nachher war hierfür kein anderes Mittel bekannt, als die Ausbreitung der Salpetersäure über eine große Oberfläche, auf der sie den Kammergasen gründlich ausgesetzt war, so daß nichts davon unzersetzt bis auf den Kammerboden gelangen konnte. Dies geschah mittelst thönerner oder gläserner „Cascaden", von denen viele verschiedene Arten vorkamen, die in der ersten Auflage dieses Werkes S. 287 bis 297 eingehend abgebildet und beschrieben sind. Da jedoch die Cascaden durch den Gloverthurm fast ganz verdrängt worden sind, so zeigen wir hier nur eine der besten Arten von Cascaden, diejenige von Fikentscher in Zwickau (Fig. 168 a. f. S.), bei der die oben einlaufende Säure über eine sehr große Oberfläche ausgebreitet wird, ehe sie am Boden ankommt.

Ein allen Cascadenvorrichtungen gemeinschaftlicher Fehler ist der, daß es schwer ist, sich fortlaufend davon zu überzeugen, daß die Salpetersäure wirklich zersetzt ist, ehe sie auf dem Kammerboden ankommt. Man läßt zuweilen die letzte Cascade, Rinne u. dergl. nach außen münden und die Säure erst dann in die Kammer zurückfließen, um sich von ihrer vollständigen Denitrirung überzeugen zu können, aber dies kann man doch nicht fortwährend thun und in dem Zwischenraume zwischen zwei Untersuchungen kann schon viel Unheil geschehen.

Weitaus die einfachste Methode der Speisung mit Salpetersäure ist die, sie zugleich mit der Nitrose durch den Gloverthurm laufen zu lassen. Zuerst fürchtete man sich davor, dies zu thun, weil man davon Verlust an Salpeter befürchtete; aber es ist nun in vielen der best geleiteten Fabriken seit vielen Jahren geschehen, ohne daß der mindeste Mehrverbrauch von Salpeter bemerkt worden wäre, und man kann heute mit Bestimmtheit den Satz aufstellen, daß überall, wo ein richtig arbeitender Gloverthurm vorhanden ist, ein anderer Apparat zur Speisung der Kammern mit Salpetersäure ganz ebenso wenig wie etwa zum Denitriren der Nitrose erforderlich ist.

Fig. 168.



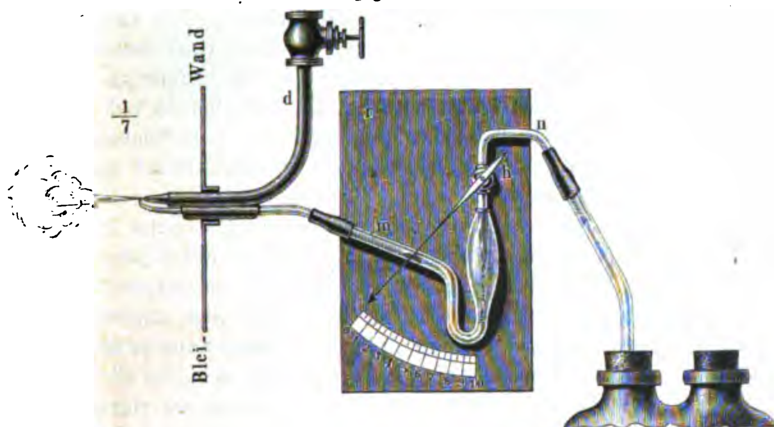
Da jedoch in einzelnen Fällen ein Gloverthurm nicht vorhanden oder verwendbar ist, so sei hier ein sehr wirksamer Zerstäubungsapparat für Salpetersäure beschrieben, welcher von M. Liebig construirt worden ist (Wochenschrift d. Ver. deutsch. Ing. 1879, S. 111, und Dingl. polyt. Journ. **233**, 61). Es ist eine Art Inhalationsapparat, bestehend aus Platin und Glas, durch welchen die Salpetersäure in Staubform in die Kammer eingeführt wird (Fig. 169).

Der eigentliche Injector besteht aus einem Dampfrohr von Blei *d* mit Platinmundstück (man verwendet hier Platin, um die Ausströmungsöffnung von beiläufig 4 bis 5 mm Durchmesser dauernd zu erhalten) und einem unter diesem

angebrachten Glasrohre von etwa 5 mm Durchmesser. Letzteres ist vorn aufgebogen und endet in einer feinen Spitze genau vor der Mitte der Dampfausströmungsöffnung. Durch Ueberkleidung des Glasrohres mit Blei wird dasselbe fest mit dem Dampfrohre verbunden. Damit sich das Glasrohr in der Bleiumhüllung nicht bewegen kann, wird dasselbe vor der Flamme an einer Stelle etwas platt gedrückt.

Dieser Injector wird 5 bis 10 cm tief durch einen an der Kopfwand der Hauptbleikammer befindlichen kurzen Rohrstutzen in das Innere derselben eingeführt. Das aus der Bleiwand hervorragende Dampfrohr ist nach oben aufgebogen und an der Dampfleitung nach Einschaltung eines kleinen Ventils mittelst Flansche befestigt. Das Glasrohr ragt, ein wenig nach unten gebogen, etwa 30 cm aus der Bleiwand hervor. Mittelst eines etwa 3 cm langen Gummiröhrchens ist es mit dem Zuflußregulator in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise verbunden. Dieser Apparat, welcher den Zufluß der Salpetersäure zu reguliren ermöglicht, ist auf einem Brettchen *r* eingelassen und befestigt, um

Fig. 169.



ihn vor Bruch zu schützen. Das Rohrende *m* ist so weit, daß es leicht über das Glasrohr des Injectors geschoben werden kann, so daß letzteres 10 cm in das erstere hineinragt. Die Dichtung erfolgt, wie bereits erwähnt, durch ein Stückchen Gummirohr, welches lange haltbar bleibt, da es in Folge des Ineinanderschiebens der Glasrohre durch eine Luftschicht von der Salpetersäure getrennt bleibt. Das Rohr *n*, welches mit dem Glashahn *h* versehen ist, ragt einige Centimeter in den erweiterten Glaskörper hinein und endet dort in einer Spitze mit einer etwa 2 mm Durchmesser haltenden Ausflußöffnung. Diese Weite genügt, um die größte Menge Salpetersäure zu liefern, welche der Betrieb erfordert. Ueber das Rohrende *n* endlich wird ein etwas weiteres Rohr geschoben, welches in die Säureflasche oder besser in ein zweihalsiges großes Thongefäß hineinragt, welches als Salpetersäurebehälter dient. Die Dichtung wird hier in derselben Weise erreicht, wie bei dem Rohre *m*.

Sobald das Dampfventil geöffnet ist, wird die Luft durch die saugende Wirkung des Dampfstrahles in dem Apparate verdünnt, die Säure daher bei

Oeffnung des Glashahnes angesaugt. Die durch die unter dem Hahn befindliche Spitze in den U-förmigen Apparat einfließende Säure füllt bald den Schenkel *m* bis zum eingefügten Saugrohre des Injectors, welches die Säure dann weiter führt. In dem anderen Schenkel bleibt verdünnte Luft eingeschlossen, so daß der aus der Spitze ausfließende Strahl stets sichtbar bleibt und zur Schätzung der zufließenden Säuremenge dient. Der Hahn ist am Schlüssel mit einem langen, auf einem getheilten Kreisbogen laufenden Zeiger versehen, so daß die feinste Einstellung des Hahnes ermöglicht ist. Die Niveaudifferenzen im Salpetersäurebehälter üben auf den Zufluß der Säure wenig oder gar keinen Einfluß aus, da die saugende Kraft des Apparates in allen Fällen mehr Säure zu heben vermag, als die Durchgangsöffnung des Hahnes dem Betriebserforderniß entsprechend zu liefern hat.

Die Salpetersäure wird in staubartiger Form unmittelbar unter oder neben dem Eintritt der Röstgase direct in die Hauptkammer eingeführt und augenblicklich in die innigste Berührung mit den Gasen gebracht, und zwar, was wesentlich ist, gleichzeitig unter Zuführung des nöthigen Wasserdampfes. Der Erfolg ist ein überraschender, was sich namentlich bei Inbetriebsetzung eines Kammersystems geltend macht. In wenigen Stunden ist der Betrieb, falls es nicht an schwefliger Säure mangelte, in regelmäßigstem Gange. Die Vorkammern und Cascaden werden entbehrlich. Nitrose Bodensäure zeigt sich in der Hauptkammer nur noch bei großer Unachtsamkeit des Aufsehers, obgleich die Salpetersäure direct in die Hauptkammer eingeführt wird.

Einen Apparat zu demselben Zwecke, welchen Herr Director Stroof in Griesheim construirt hat, kann ich durch die Freundlichkeit dieses Herrn durch die Figuren 170 und 171 erläutern, von welchen Fig. 170 die allgemeine Disposition, Fig. 171 die specielle Construction des Injectors *b* zeigt, welcher, wie man sieht, auf einem von Liebig's Apparate etwas verschiedenen Principe beruht. Die Salpetersäure fließt aus der Mariotte'schen Flasche *A* in die Woulff'sche Flasche *B*, welche in einem Glascylinder steht, der unten mit einem Tubulus und Ablaufrohr *c* versehen ist, damit bei etwaigem Versagen des Injectors die Säure auf die in der Bleikammer aufgestellte Cascade *C* gelangen kann. Aus der Flasche *B* wird die Säure durch den ganz aus Glas bestehenden Injector *b* (in Fig. 171 in ein Viertel natürlicher Größe gezeigt) abgesaugt. Seine Dampfeinströmungsspitze steht durch eine Stopfbüchse, genau so, wie sie bei Wasserstandsgläsern angewendet wird, mit der Dampfleitung *a* in Verbindung. Am besten eignen sich zu solchen Spitzen gut gekühlte, ausgezogene Wasserstandsröhren. Die Spitze ragt in den Sauger nur lose ein, so daß etwas Luft mit eingesaugt wird und Bruch durch Ausdehnung nicht stattfinden kann. Bei $1^1/_2$ Atm. Druck kann der Injector in 24 Stunden 800 kg Salpetersäure zerstäuben, wobei er zugleich durch das in die Woulff'sche Flasche eintauchende Rohr etwas Luft mitnimmt. Die Ausmündung des Injectorrohres muß sich etwas verengern und dann wieder erweitern, ähnlich wie bei den Mundstücken der Feuerspritzen, da sich sonst an dieser Stelle Tropfen ansammeln, welche unzerstäubt abfließen. Die Zerstäubung ist eine vollkommene, und im Vergleiche zu Cascaden eine entschiedene Salpeterersparniß zu bemerken.

Ein anderer Injector für Salpetersäure ist von Burgemeister (Techn. Jahresber. 1880, S. 228) beschrieben worden.

Die Aufbewahrung der Salpetersäure auf den Kammern oder dem Gloverthurm erfolgt meist in großen Thonkrügen, oder in einer Anzahl

Fig. 170.

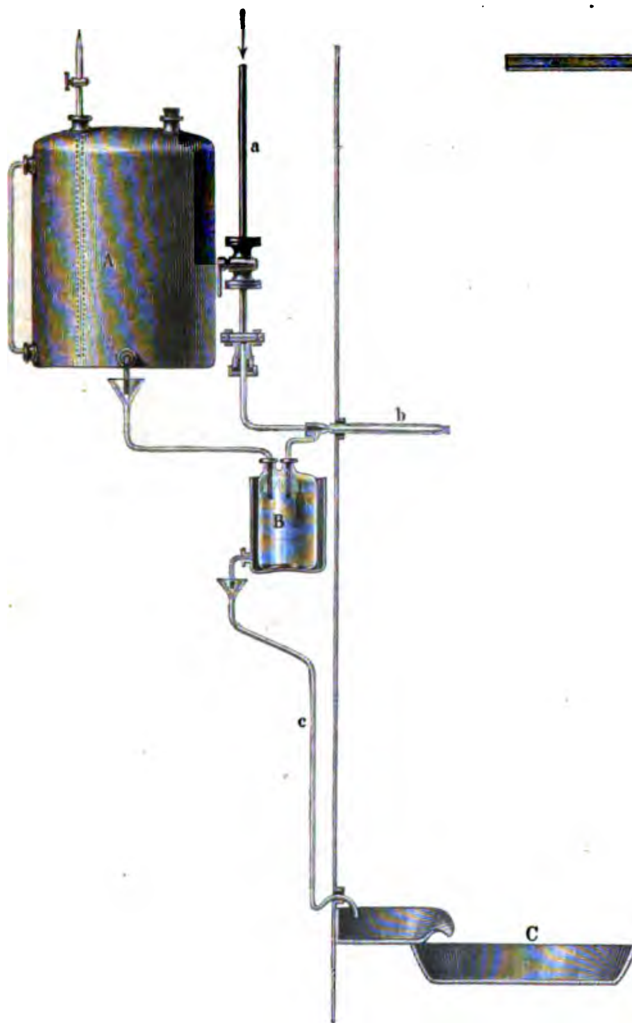
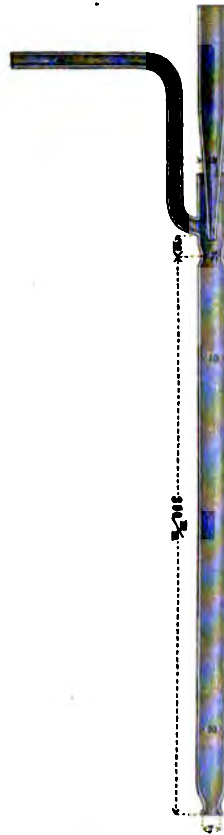


Fig. 171.



kleinerer Krüge, oder gewöhnlicher gläserner Säureballons, welche alle durch Glasheber in der Art verbunden sind, daß der Ablauf nur von einem derselben mittelst eines mit Hahn versehenen Hebers geschieht (Fig. 172 a. f. S.). Größere Gefäße für Salpetersäure kann man aus einzelnen Steinplatten unter Anwendung

eines Kittes aus feinpulverigem Asbest und verdünnter Wasserglaslösung zusammensetzen, welchen man zur Consistenz von Glaserkitt zusammenknetet, am besten unter Beimengung von gemahlenem Schwerspath (vergl. S. 78).

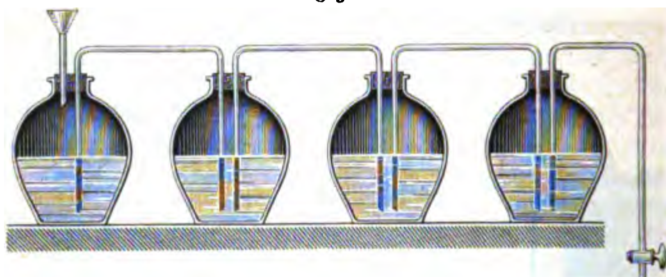


Fig. 172.



Fig. 173.

E. Pohl (Deutsch. Pat. Nr. 30 188) verwendet eiserne Gefäße, welche inwendig mit in Paraffin getränktem Asbesttuch ausgekleidet sind. Die Nietung des eisernen Mantels erfolgt in der in Fig. 173 gezeigten Art, wobei die Säure nirgends mit dem Metall in Berührung kommt.

Einführung einer wässerigen Lösung von Natronsalpeter.

Schon vor vielen Jahren ließen manche Fabriken eine Lösung von Natronsalpeter in dünnem Strahle in die Bleikammern einfließen. Dies ist schon längst aufgegeben worden, weil man nicht allein Natriumsulfat in die Säure bekommt, was für viele Zwecke nicht angeht, sondern auch dabei an der Einflußstelle eine Corrosion des Bleies durch die Salpetersäure fast gar nicht zu vermeiden ist. Dieselbe Methode in wenig veränderter Form ist als ein englisches Erfindungspatent von Burnard (14. August 1875) wieder aufgetaucht, ohne viel praktischen Erfolg zu haben. Man sollte den Natronsalpeter als Lösung in dünnem Strahle direct in die Bleikammer einführen, am besten gleich gemischt mit Schwefelsäure durch eine Art Injector mittelst eines Dampfstrahles, also ganz ähnlich dem Sprengel'schen Wasserstaub (s. u.). Der Hauptvortheil des Verfahrens wurde darin gesucht, daß dabei nicht, wie bei dem Erhitzen des Salpeters mit Schwefelsäure durch das heiße Ofengas, die salpetrige Säure in niedrigere Oxyde (N_2O) oder Stickstoff gespalten werde. Dieser Vortheil ist aber jedenfalls ein sehr geringer, schon darum, weil eine solche Zersetzung bei dem großen Sauerstoffüberschuß in den Röstgasen wohl kaum in merklicher Weise stattfinden wird (siehe später bei der Denitrirung der Nitrose); er wird jedenfalls bei Weitem durch den in der Praxis gefundenen Nachtheil überwogen, daß die Salpeterlösung durch den Dampfstrahl nicht lange genug in Suspension gehalten wird, um durch die Kammergase zersetzt zu werden, und somit eine Menge flüssiger Salpetersäure auf dem Boden der Kammer anlangt, mit den daraus stets folgenden üblen Resultaten. Auch muß man so viel Dampf dazu anwenden, zu welchem ja noch der aus dem Gloverthurme stammende und der durch die Verdampfung der

Salpeterlösung selbst stammende kommt, daß die Säure in der ersten Kammer viel zu schwach für den Gebrauch wird. Zwar behauptet der Patentträger, durch seine Methode 1 Proc. Salpeter vom Gewichte des Pyrits zu ersparen, aber das werden ihm wenige glauben. Später (Chem. News 37, 203) spricht er nicht mehr von Salpetarersparniß, sondern behauptet nur, man könne ganz gut dabei starke Kammersäure erzielen.

Dagegen scheint es auf den ersten Augenblick vollkommen thunlich, den Salpeter als wässerige Lösung oder auch aufgelöst in Kammersäure durch den Gloverthurm zugleich mit der Kammersäure und Nitrose einlaufen zu lassen, wo er also im Thurme selbst sofort unter Bildung von Natriumsulfat und salpetriger Säure zersetzt wird. Selbstredend ist dieses Verfahren, ebenso wie das vorige, auf den Fall beschränkt, daß sämmtliche Säure des Gloverthurmes zur Sulfatfabrikation bestimmt ist. Es stellt unstreitig die einfachst denkbare Art der Salpetereinführung vor, welche sämmtliche Vorzüge des festen Salpeters und der Salpetersäure vereinigt: leichte Regulirung, Einführung beliebiger Mengen auf einmal, völlige Vermeidung von Gasverlusten, absolute Ausnutzung des Salpeters, Wegfallen aller Einrichtungen zur Zersetzung des Salpeters oder zur Fabrikation der Salpetersäure, Ersparniß von Arbeitslohn und Kohlen (bei Salpetersäure), Vermeidung der Unannehmlichkeit des Handhabens entweder von Glasballons mit Salpetersäure oder von feurig-flüssigem Natriumbisulfat — einem nie recht vortheilhaft zu verwerthenden Artikel.

Diesen Vortheilen steht freilich ein so großer Nachtheil gegenüber, daß man in den meisten oder allen Fabriken, welche die Burnard'sche Methode eingeführt hatten, zur Aufgebung des Verfahrens gezwungen worden ist. Man findet nämlich, daß das auf diese Weise entstehende Natriumsulfat in den Thürmen, Reservoirs und Verbindungsröhren krystallisirt und Verstopfungen veranlaßt. Man müßte zwei Gloverthürme haben, und nur einen davon für Gay-Lussacsäure, den anderen nur für Säure zur Sulfatfabrikation brauchen. Dies würde sehr unbequem und für kleinere Fabriken gar nicht durchführbar sein.

Blinkhorn (Engl. Pat. Nr. 1084, 1878) läßt eine Lösung von Natriumnitrat vom specif. Gew. 1,35 in regelmäßigem Strome auf Schwefelsäure laufen, die sich in einer vom Pyritofengas geheizten Pfanne befindet, und zieht die Lösung von Natriumsulfat von Zeit zu Zeit ab. Auf diesem Wege wird kaum alles Nitrat zersetzt werden; auch ist die saure Lösung von Natriumsulfat kaum zu verwenden.

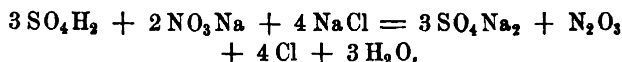
Speisung der Kammern mit salpetrigen Gasen, die als Nebenproduct erhalten werden.

Einige früher gemachte und theilweise in der Praxis ausgeführte Vorschläge haben sich keines nachhaltigen Erfolges erfreuen können. So hat man z. B. in Frankreich versucht, als Nebenproduct bei der Entwickelung der Salpetergase noch Oxalsäure zu gewinnen, indem man Melasse mit Salpetersäure erhitzte und die salpetrige Säure in die Kammer führte. Die Ausbeute an Oxalsäure war

aber nicht hinreichend groß, um mit deren Fabrikation aus Sägespänen durch schmelzende Alkalien concurriren zu können.

Ebensowenig hat ein Vorschlag von Laing und Coffins Erfolg gehabt, Natronsalpeter mit arseniger Säure oder Chromoxyd zu erhitzen, um arsensaure oder chromsaure Alkalien und daneben salpetrige Säure für den Bleikammerproceß zu gewinnen (Wagner's Jahresber. f. 1862, S. 207). Dagegen ist es gewiß thunlich, daß die bei der Fabrikation von Arsensäure oder Antimonsäure mittelst arseniger resp. antimoniger Säure und Salpetersäure, bei derjenigen von Phtalsäure aus Naphtalintetrachlorür und Salpetersäure rc. die frei werdende und früher so gut wie verloren gehende salpetrige Säure in eine Bleikammer geleitet würde, gesetzt, es sei eine solche vorhanden. Dieser Vorschlag hat jedoch wenig Bedeutung, seitdem es gelungen ist, durch bloße Berührung mit überschüssiger Luft und Wasser den größten Theil der salpetrigen Säure wieder zu Salpetersäure zu regeneriren, was in den betreffenden Fabriken jetzt regelmäßig, meist mittelst eines „Plattenthurmes", S. 82, geschieht.

Ein eigenthümlicher, eine Zeit lang in der Tennant'schen Fabrik in Glasgow ausgeführter Proceß ist der von Dunlop erfundene (Dingl. polyt. Journ. **151**, 48): er ist jedoch schon längst wieder aufgegeben worden. Dunlop's Verfahren ist zwar sehr sinnreich und arbeitet gut, ist aber complicirt und verlangt gleichzeitige Darstellung von Chlorkalk. Man zersetzt dabei ein Gemenge von Kochsalz, Natriumsalpeter und Schwefelsäure in großen eisernen Cylindern. Die Hauptreaction dabei ist jedenfalls folgende:



$$3\,SO_4H_2 + 2\,NO_3Na + 4\,NaCl = 3\,SO_4Na_2 + N_2O_3 + 4\,Cl + 3\,H_2O,$$

aber nur bei Einhaltung bestimmter Temperaturgrenzen wird die Reduction nicht weiter als bis zu salpetriger Säure gehen. Es bleibt also ein Rückstand von Glaubersalz, während Chlor und salpetrige Säure sich gasförmig entwickeln. Man trennt beide Gase, indem man sie durch eine längere Reihe von bleiernen Woulff'schen Flaschen streichen läßt, welche mit Schwefelsäure von 1,75 specif. Gew. gefüllt sind; die letztere hält die salpetrige Säure zurück und verwandelt sich in starke „Nitrose", welche in derselben Art wie gewöhnliche Nitrose (siehe später) zur Verwendung kommt; das Chlor aber geht unabsorbirt durch und wird in Chlorkalkkammern zu Nutze gemacht. Der Vortheil bei dem Processe ist also der, daß man aus dem Kochsalz direct ohne Darstellung von Salzsäure und ohne Aufwand von Braunstein Chlor erhält; der Nachtheil besteht darin, daß man die Nitrose mit Wasser verdünnen und nachher wieder concentriren muß (dieses wird jedenfalls jetzt durch den Gloverthurm beseitigt sein), und daß man sehr leicht Stickstoffverbindungen verliert, neben recht großer Complication des ganzen Apparates.

Schon seit vielen Jahren wird zu Uetikon bei Zürich der größte Theil des Salpeters für die Kammern dadurch erspart, daß man die bei der Fabrikation von Eisenbeize durch Behandlung von Eisenvitriol mit Salpetersäure und etwas Schwefelsäure entstehenden Dämpfe in die Kammern leitet. Neuerdings ist dazu die Fabrikation von Kupfervitriol aus metallischem Kupfer, Schwefelsäure und

Salpetersäure gekommen. In beiden Fällen entwickeln sich Gemenge von Stickoxyd und salpetriger Säure, die man früher einfach in die Luft gehen ließ, neuerdings allerdings wohl meist durch Zufuhr von Luft und Wasser in Plattenthürmen u. dergl. wieder zu Salpetersäure regenerirt. Zu Uetikon läßt man sie ganz einfach in die Kammern gehen, wo sie ganz dieselben Dienste thun, als wenn man die Salpetersäure direct verwendet hätte.

Der Wasserdampf

wird stets in einem gewöhnlichen Dampfkessel entwickelt, nachdem die über den Schwefel- oder Pyritöfen liegenden Generatoren allgemein aufgegeben worden sind. Die Dampfkessel haben ganz die übliche Construction, und ist nur dieses zu bemerken, daß die für Speisung der Bleikammern mit Wasserdampf bestimmten Kessel meist für einen niedrigen Druck eingerichtet sind; sie arbeiten selten bei über 2 Atm. Druck, meist nur bei 1 bis $1^1/_2$ Atm.; namentlich in England arbeitet man oft bei $^1/_2$ bis $^2/_3$ Atm. Dagegen arbeitet man in Südfrankreich mit 3 bis $3^1/_2$ Atm. Druck. Ein hoher Druck hat gar keinen Zweck, wo es sich nur um Speisung mit Feuchtigkeit in solcher Form handelt, daß ein größerer Raum dadurch erfüllt wird, und schon wenig gespannter Dampf erfüllt diese Function, ebenso wie die weitere einer Beförderung des Zuges. Wenig gespannter Dampf läßt sich auch leichter auf derselben Höhe der Spannung erhalten, wie stark gespannter, und gerade dieses ist für den regelmäßigen Betrieb der Schwefelsäurefabrikation von großer Wichtigkeit. Es nützt nichts, daß der Betriebsführer den Dampfstrom noch so genau regulirt, wenn nach Kurzem die Spannung im Dampfkessel entweder höher oder niedriger geworden ist; das kommt aber eben bei hochgespannntem Dampfe viel leichter vor, als bei Niederdruck. Freilich wird bei hochgespanntem Dampfe die Condensation zu flüssigem Wasser in den Rohrleitungen weniger schnell eintreten; doch läßt sich dies durch gute Wärmeschutzmasse ohnehin sehr verringern (s. u.). Nur der Grund ließe sich für den hochgespannten Dampf anführen, daß man ihn besser über die ganze Kammer vertheilen könne, während ein wenig gespannter Dampf sich schon bald nach seiner Einströmungsstelle zu flüssigem Wasser verdichte und einen großen Theil der Kammer ohne Wasser oder Dampf lasse. Daß dieser, freilich von vielen continentalen Fabrikanten als selbstverständlich angenommene Satz auf einer vorgefaßten, aber irrigen Meinung beruht, zeigt das Beispiel der Engländer, welche fast sämmtlich mit wenig gespanntem Dampfe arbeiten, wie oben erwähnt, dabei nur einen einzigen Dampfstrahl in einer Schmalseite der Kammer anwenden, und doch finden, daß sich eine genügende Menge von Feuchtigkeit bis an das andere Ende der Kammer verbreitet.

Natürlich kann man wenig gespannten Dampf auch aus einem bei Hochdruck arbeitenden Kessel mittelst eines Reductionsventils erhalten und daher kann in kleineren Fabriken ein und derselbe Kessel gleichzeitig zur Speisung der Kammern und zum Betriebe der Steinbrechmaschinen, Luftpumpen u. dergl. dienen.

Es ist so zu sagen selbstverständlich, daß die Kammern mit dem Abdampf von solchen Maschinen gespeist werden können, welche hinter dem Kolben noch

etwas Spannung haben. Die Verwerthung des Abdampfes der Gay-Lussac-Luftpumpe für diesen Zweck war von mir längst viele Jahre in der Praxis ausgeübt worden, wie dies in der ersten Auflage dieses Werkes 1, 370 und 524 beschrieben ist. Ganz dieselbe Sache ist erst im Jahre 1886 von Sprengel zum Gegenstande eines englischen Patentes gemacht worden.

Um die völlige Gleichmäßigkeit der Dampfspannung controliren zu können, worauf für einen geregelten Kammerbetrieb so viel ankommt, findet man in manchen größeren Fabriken Registrirmanometer (siehe die Beschreibung eines solchen von Schäffer und Budenberg in Dingl. polyt. Journ. 227, 519). Man findet dann die Dampfspannung an einem Papierblatt aufgezeichnet, das um eine Trommel gewickelt ist, welche sich in 24 Stunden einmal um ihre Axe dreht.

Die Leitung des Dampfes vom Dampfkessel nach den Kammern geschieht gewöhnlich in gußeisernen Röhren, welche mit einer oder mehreren Abzweigungen für jede einzelne Kammer versehen sind. Die Hauptröhren jedenfalls, und wo möglich auch die Zweigröhren, sollten bei ihrer großen Länge mit Umhüllungen versehen sein, um die Wärmeausstrahlung möglichst zu beschränken, wozu es ja sehr viele Mittel giebt; sonst wird man einen empfindlichen Verlust durch Condensation in den Leitungsröhren erleiden. Jedenfalls müssen dieselben so angelegt sein, daß sie vom Kessel aus immer etwas ansteigen, und daß das condensirte Wasser nach dem Kessel zurücklaufen kann; wo aus localen Rücksichten dieser Vorschrift nicht genügt werden kann, müssen an den verschiedenen niedrigsten Stellen automatisch wirkende Dampftöpfe zur Entfernung des Condensationswassers angebracht sein, was bei engeren Dampfröhren überhaupt immer das Sicherste ist.

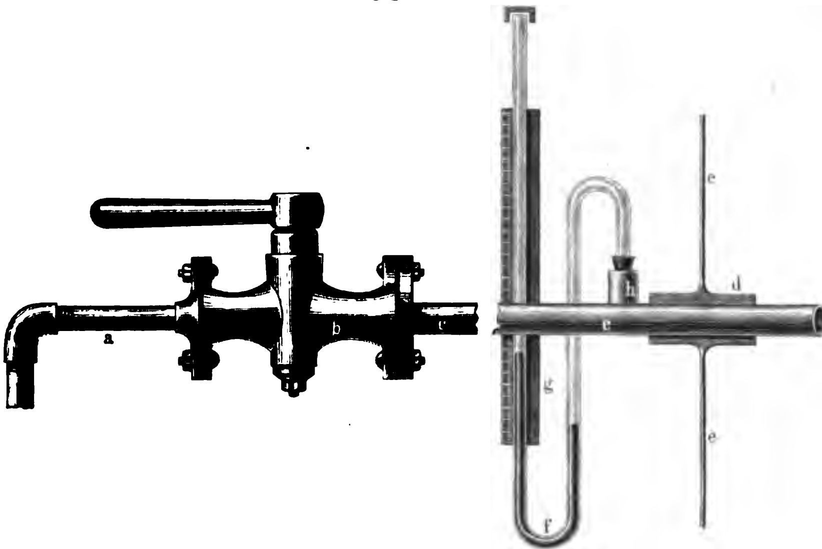
Die Dimensionen der Hauptleitung richten sich natürlich nach der Anzahl und Größe der dadurch zu versorgenden Kammern; schon um etwaige Druckstörungen auszugleichen, legt man, wo mehrere Dampfkessel erforderlich sind, dieselben neben einander und giebt ihnen eine Hauptleitung mit Abzweigungen für jedes einzelne System. Die Abzweigungen für jede Kammer brauchen nicht über 25 mm lichte Weite zu haben, selbst wo die Kammern groß (bis 2000 cbm) sind und nur ein Dampfstrahl vorhanden ist. Sie werden aus schmiedeisernen, gezogenen Röhren *a* (bisweilen aus Kupferröhren) gemacht, bis zu kurzem Abstande von den Kammern, wo sie dann in einen Hahn oder ein Ventil *b* ausgehen, und an diesen ist dann ein Bleirohr *c* von gleicher Weite befestigt, welches in die Kammer selbst hineinragt. Dieses Bleirohr ist nicht direct in die Kammerwand *e* eingelöthet, sondern in die letztere ist ein kurzes, weiteres Bleirohr *d* eingesetzt, und das Dampfrohr ist nur lose in dasselbe eingesteckt und mit Theerkitt u. dergl. gedichtet (siehe Fig. 174). Zuweilen findet sich statt dessen nur ein Kautschukpfropf, welcher aber nicht lange vorhält. Man kann dann bei Verstopfung der Ausströmungsöffnung durch Bleisulfat das Dampfrohr leicht herausziehen und reinigen, und kann es sich ersparen, Mundstücke von Platina anzubringen, wie dies von Scheurer-Kestner vorgeschlagen worden ist.

Zugleich ist aus der betreffenden Figur noch eine andere Einrichtung zu ersehen, welche ungemein empfehlenswerth ist, nämlich ein einfaches Quecksilber-

manometer, bestehend aus einem gebogenen Glasrohre *f*, mit einer Scala *g*, eingesetzt in einen Stutzen *h* des Bleirohres *c* vermittelst eines Kautschukstopfens. Dieses Manometer, welches nicht nur viel billiger, sondern auch viel dauerhafter ist, als ein Metallmanometer in dieser Lage sein würde, gestattet es, den Druck unmittelbar vor dem Einströmen des Dampfes hinter dem Regulirungshahne *b* zu beobachten, und giebt damit dem Betriebsleiter ein äußerst genaues Mittel zur Beurtheilung und Regulirung der Dampfeinströmung in die Hand. Etwa condensirtes Wasser in dem Manometer läßt sich leicht in Rechnung ziehen.

Ein gut schließender Dampfhahn ist einem Ventile mit Rädchen vorzuziehen, weil man dem letzteren gar nicht ansehen kann, wie weit es geöffnet ist,

Fig. 174.



während man an dem Hahngriff sogar einen Gradbogen anbringen kann, welcher seine Stellung ganz genau festzusetzen erlaubt.

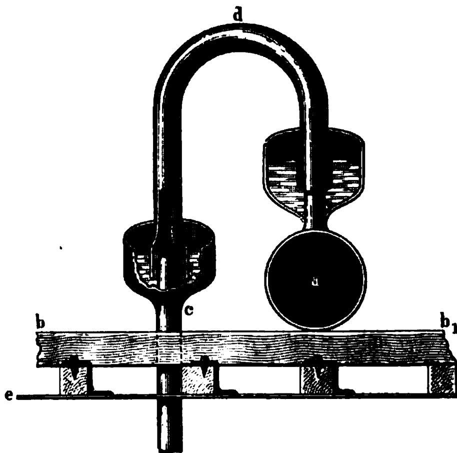
Selbstthätige Dampfregulatoren, wenn sie wirklich ihre Schuldigkeit thun, ersparen viel Mühe, können aber doch beständige Ueberwachung von Seiten des Betriebsführers nicht entbehrlich machen, da die Maschinerie leicht in Unordnung kommt.

In England wird meist für jede Kammer nur ein Dampfstrahl angewendet, welchen man in der Richtung des Zuges gehen läßt. Gewöhnlich mündet das Dampfrohr neben, unter, oder selbst in dem Verbindungsrohre, welches das Gas von den Pyritöfen, dem Gloverthurm oder der nächst vorhergehenden Kammer aus einführt, und unterstützt dadurch dessen Zugkraft wesentlich. Manche ziehen es vor, den Dampf ganz oben, manche, ihn mehr in der Mitte der schmalen Kammerwand einzuführen. Freilich läßt sich mit einem einzigen Dampfstrahle nur auskommen, wenn die Länge der Kammer nicht über 30 m oder höchstens

40 m ist; bei längeren Kammern würde er nicht bis an das Ende uncondensirt bleiben. Uebrigens ist dieses System insofern ganz rationell, als hierbei der vordere Theil der Kammer, welcher die meiste Säure macht und daher auch den meisten Dampf braucht, ihn auf diesem Wege wirklich erhält, und in der Praxis arbeitet das englische System bis zu obiger Grenze wirklich ganz gut.

Auf dem Continent ziehen es die meisten Fabrikanten vor, mehrere Dampfstrahlen für jede Kammer anzuwenden, um sich von allen Zufälligkeiten in der richtigen Vertheilung, die bei Anwendung eines einzelnen Dampfstrahles eintreten können, frei zu machen. Diese Zweigstrahlen werden in rechtem Winkel zur Zugrichtung eingeführt, entweder in den langen Kammerwänden, nicht weit von der Decke, oder am gewöhnlichsten durch die Kammerdecke selbst, wo man dann die einzelnen Strahlen von dort aus leicht einstellen kann. So liegt z. B. in den Fabriken zu Oker das Dampfrohr oben auf den Kammern; es gehen von ihm in Abständen von je 5,25 m Zweigröhren von 2 cm Weite in die Kammern, aus denen der Dampf durch mehrere kleine Oeffnungen dicht unter der Kammerdecke nach verschiedenen Richtungen hin ausströmt. Man wendet dort eine Dampfpressung von 2 Atm. an (Bräuning, a. a. O., S. 137).

Fig. 175.



Die meisten continentalen Fabriken haben eine ähnliche Einrichtung.

Wo ein Gloverthurm vorhanden ist, braucht der erste Dampfstrahl nicht gleich vorn in die erste Kammer einzutreten, sondern erst 6 bis 10 m weiter hin, da die Kammer vorn schon vom Gloverthurm genug Dampf empfängt.

Ein Apparat, durch welchen man den Dampf an vielen Stellen der Kammer einführen und ihn dabei doch an einer einzigen Stelle reguliren kann, wird von Scheurer-Kestner beschrieben (in Wurtz' Dict. d. Chimie 3, 149) und durch die Zeichnung Fig. 175 veranschaulicht. *a* ist ein Hauptrohr von Kupfer, welches auf der Mitte der Kammerdecke ee^1 hinläuft und durch das Holzstück bb_1 gehalten wird, ebenso wie die Zweigröhren *c*. Die letzteren sind in Entfernungen von je 5 m abwechselnd zur Rechten und zur Linken angebracht: sie sind von Blei und gehen durch die Kammerdecke hindurch, sind auch darin eingelöthet. Der mit Strohseil überzogene Arm *d* dient dazu, um die Communication zwischen *a* und *c* herzustellen. Wie man sieht, haben beide Röhren an der Verbindungsstelle nur Wasserverschlüsse, und kann also nur ganz außerordentlich niederer Dampfdruck angewendet werden. Das Hauptrohr *a* wird durch einen Hahn abgeschlossen und der Dampfstrom dadurch regulirt. Der Dampf tritt am vorderen Ende der Kammer in das Rohr, wird also hauptsächlich durch

die ersten Zweigröhren ausströmen, wo er am meisten gebraucht wird, weil zu Anfang noch am meisten unveränderte schweflige Säure vorhanden ist. Das Rohr *a* muß Fall haben, um das condensirte Wasser entleeren zu können. (Diese Einrichtung scheint kaum einen Vortheil gegenüber einfachen Abzweigungen von einer geschlossenen Dampfröhre, dagegen den großen Nachtheil zu haben, daß man nur einen höchst unbedeutenden Druck anwenden kann, und beim geringsten Ueberschreiten desselben das Wasser aus den Bechern von *a* und *c* herausgeworfen wird.)

Völlig unsinnig, wie ich nicht anstehe zu erklären, ist die Art, wie bei dem in Payen's Précis de Chimie industrielle (bis zur neuesten Auflage von 1877) abgebildeten und nach ihm von den meisten Lehrbüchern gezeichneten Kammersysteme die Dampfeinströmung angebracht ist, nämlich zum Theil durch den Boden der Bleikammer, also durch die Bodensäure hindurch. Es ist einem Praktiker kaum denkbar, daß dieses System, wenn es wirklich irgendwo in Blei, nicht nur auf dem Papiere, ausgeführt worden ist, nicht schon beim ersten Umbau der Kammern abgeschafft worden ist; denn die Erschütterung durch den Dampfstrahl wird allmälig ein Lecken an der Löthstelle hervorrufen, dem man nicht abhelfen kann, weil man gar nicht an den Boden heran kann, der Dielung wegen; und wenn man diese, zum Schaden des Kammerbodens, wegschnitte, so könnte man vor der herablaufenden Säure nicht arbeiten, bis die ganze Kammer entleert ist! Und warum sollte man alles dies riskiren, wenn gar kein Grund vorhanden ist, die Dampfröhren gerade so zu legen?

Die Gesammtmenge des für ein Kammersystem benöthigten Dampfes, welche man zur Beurtheilung des nöthigen Kesselraumes und der Dimensionen der Hauptröhren annähernd kennen muß, hängt natürlich in erster Linie von der Menge des verbrannten Schwefels ab, in zweiter aber davon, ob ein Gloverthurm vorhanden ist oder nicht, und in dritter davon, auf welche Stärke man die Säure in den Kammern bringt. Allgemeine Regeln lassen sich also nicht gut aufstellen. Die beiden letzteren Bedingungen sind zum Theil von einander abhängig, da, je stärker die Kammersäure gemacht wird, um so weniger Wasser im Gloverthurm verdampft wird, und umgekehrt. Wenn wir, um in England häufig vorkommende Verhältnisse anzuwenden, annehmen, daß die Kammersäure sämmtlich 55° B. (61,5° D.) stark gemacht und im Gloverthurm auf 61° B. (73° D.) gebracht werde, so stellt sich der Bedarf an Wasserdampf wie folgt.

Für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels werden erfordert:

1) zur Bildung von $\frac{98}{32}$ Schwefelsäurehydrat $\frac{18}{32}$ Wasser . . . = 0,5625 kg

2) zur Verdünnung desselben auf 1,615 specif. Gew. (= 70 Proc. SO_4H_2) $\frac{30 \times 98}{70 \times 32}$ . . . . = 1,3125 kg

1,8750 kg

Davon geht mit den fortgehenden Gasen nichts verloren, da diese durch ziemlich starke Schwefelsäure im Gay-Lussacthurm streichen. Im Gegentheil wird davon erspart bei Anwendung des Gloverthurms, wobei eine Concentration von 1,615 (70 Proc.) auf 1,73 (80 Proc.) eintritt. Das entsprechende Wasser beträgt

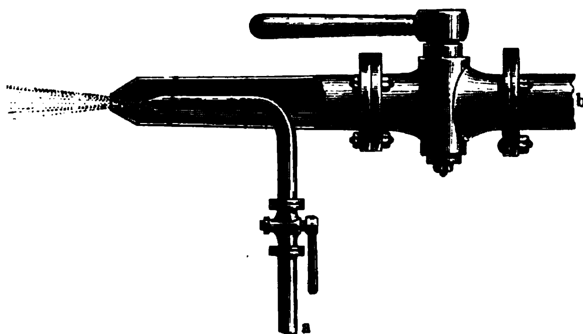
$$\frac{10 \times 98}{70 \times 32} \ldots\ldots\ldots\ldots = 0{,}4375 \text{ kg},$$

es bleiben also übrig 1,4375 kg,

welche in die Kammern selbst geführt werden müssen; dazu muß man dann noch ein gewisses Quantum zurechnen für den in den Leitungsröhren sich zu Wasser verdichtenden Dampf; aber es liegt auf der Hand, daß man dafür keinen allgemeinen Ansatz machen kann, weil hierbei Alles von der Länge, Umhüllung ꝛc. der Röhren abhängt. Alles in Allem gerechnet muß man ohne Gloverthurm mindestens das Zweiundeinhalbfache und mit demselben das Doppelte des verbrannten Schwefels an Wasserdampf im Dampfkessel erzeugen.

Statt der Speisung der Kammern mit Wasserdampf ist von Sprengel (englisches Patent vom 1. October 1873) die Speisung mit staubförmig vertheiltem flüssigem Wasser vorgeschlagen worden. Seine Motive sind folgende: daß der Dampf das Volumen der Gase durch seine Hitze noch vergrößert, und in Folge dessen mehr Kammerraum und Salpeter gebraucht wird, und daß man dieses vermeiden könne durch Einführung des Wassers in flüssiger, nur hinreichend vertheilter Form; zweitens, daß man auch die Kosten der Verdampfung auf demselben Wege ersparen könne. Das Wasser wird allerdings selbst durch Anwendung von Dampf zerstäubt, indem ein Dampfstrahl von zwei Atmosphären Pressung durch eine Platinspitze inmitten eines Wasserstrahles entweicht, wie es Fig. 176 zeigt (wo *a* das Dampfrohr, *b* das Wasserrohr bedeutet), aber dabei sollen 20 Gewichtstheile Dampf 80 Gewichtstheile Wasser in einen Nebel verwandeln. Solche Strahlen werden in den Kammerseiten, je 12 m von einander abstehend, angebracht und mit Wasser von einem hochstehenden Reservoir versehen. Sprengel behauptet, daß auf diesem Wege zwei Drittel der Kohlen erspart werden, wofür ihm als Beispiel die Düngerfabrik zu Barking Creek diente, wo zugleich an Pyrit $6^1/_2$ Proc. und an Salpeter $14^3/_4$ Proc. erspart worden

Fig. 176.



sein soll. Jene Fabrik besaß keinen Gay-Lussac- oder Gloverthurm. Bei Fabriken, die mit Gloverthurm arbeiten, giebt Sprengel zu, daß die Ersparniß an Kohlen ein Drittel weniger ausmachen werde. (Obiges ist einem Circular von Sprengel vom 20. Juli 1875 entnommen, dessen wesentlicher Inhalt in den Chem. News 1875, 32, 150 reproducirt ist.)

Man muß natürlich den Wasser- und Dampfhahn genau auf einander reguliren, und die beiden Ausströmungsöffnungen müssen eine ganz specielle Form haben, damit wirklich ganz feiner Wasserstaub und nicht gröbere Tropfen entstehen, welche sofort zu Boden fallen und nur dazu dienen, die Kammersäure zu verdünnen (vergl. S. 386).

Ein anderes Verfahren zur Zerstäubung von Wasser statt eines Dampfstrahles ist in der Chemischen Fabrik Griesheim und darauf hin mit großem Erfolge in anderen Fabriken eingeführt worden. Die Zerstäubung des Wassers wird hier nicht durch einen Dampfstrahl, sondern dadurch hervorgebracht, daß man das Wasser unter zwei Atmosphären Druck aus einer Platinspitze ausströmen und gegen ein Platinscheibchen anprallen läßt. Zwei Reihen solcher Wasserstrahlen sind auf der Kammerdecke in Entfernungen von 6 m angebracht. Hierdurch wird die ganze Kammer mit einem Wassernebel angefüllt, welcher mit dem vom Gloverthurm kommenden Dampf das sämmtliche für den Proceß nöthige Wasser liefert. Das Wasser muß sorgfältig filtrirt werden, weil sonst die Ausströmungsöffnungen bald verstopft sein würden; dafür erspart man aber die erhebliche Ausgabe für Dampferzeugung. Die früher gehegte Furcht, daß die Einführung des Wassers in flüssiger statt in Dampfform die Temperatur unter die für den Kammerproceß günstigste Grenze herabmindern könne, ist vollkommen grundlos. Zu Griesheim bemerkte man, daß die vom Gloverthurm mit 35° ankommenden Gase in der Kammer bald auf 50° kamen. Aehnliche Bemerkungen sind oft gemacht worden; am ausgedehntesten von Lunge und Näf (Chem. Ind. 1884, S. 17). Dies erklärt sich leicht dadurch, daß die in Folge der chemischen Reactionen frei werdende Wärme viel bedeutender als die vom Dampfe hineingebrachte ist, und daß sogar die durch das Eintreten von flüssigem Wasser hervorgebrachte locale Abkühlung in den meisten Fällen nur günstig wirken kann (vergl. nächstes Capitel).

Man könnte gegen die Einführung des nöthigen Wassers in Staubform einwenden, daß Dampf doch vorzuziehen sei, weil er auf seinem Wege durch die Kammer nur allmälig condensirt und auf diesem Wege die Feuchtigkeit gleichmäßiger in der Kammer vertheilt würde. Aber dieser Einwurf hat keine Geltung, und würde sie nicht haben, selbst wenn keine Schwefelsäure in der Kammer wäre. Eine Berechnung zeigt, daß das für jedes Kilogramm Schwefel eingeführte Gas, nämlich 8345 Liter bei 50° und 760 mm Druck, nur 0,6868 kg Wasserdampf enthalten kann, während die ganze für Bildung von gewöhnlicher Kammersäure erforderliche Wassermenge beinahe das Vierfache hiervon beträgt; daher müssen drei Viertel des in die Kammer eintretenden Dampfes jedenfalls sofort zu Wasser condensirt werden. Die in der ersten Auflage, S. 329 u. 330 gegebene Berechnung Schwarzenberg's wird hier nicht wiederholt, weil sie die Thatsache außer Acht läßt, daß die Spannung des Wasserdampfes in der Kammer durch die Gegenwart von Schwefelsäure bedeutend verringert wird, weshalb die Berechnung für unsere Zwecke nutzlos ist.

Hurter (J. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 52) wendet in richtigerer Weise Regnault's Tabelle der Spannung von Wasserdampf in Schwefelsäuren verschiedener Stärke auf den vorliegenden Fall an, und giebt eine Curve, welche es gestattet, die Spannung für jede dazwischen liegende Concentration zu finden. Aber auch dies ist nicht richtig für den hauptsächlich arbeitenden Theil der Kammern, da Regnault's Bestimmungen nur bis 35° gehen, also lange nicht bis zu der gewöhnlichen Kammertemperatur, und es nicht zulässig ist, Spannungen bei 60°, 80° und darüber durch einfache Anwendung von Regnault's Tabelle oder Hurter's Curve abzulesen. Diese Lücke ist durch eine längere Beobachtungsreihe von Sorel ausgefüllt worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 272). Sorel's Tabelle erstreckt sich auf Säuren von 44 bis 82 Proc. H_2SO_4, und auf Temperaturen von 10 bis 95°. Wir haben sie oben S. 122 abgedruckt, mit Hinzufügung der den Procentgehalten entsprechenden Volumgewichte, was für den praktischen Gebrauch bequemer ist. Am Schlusse dieses Capitels geben wir auch noch eine Tabelle, welche diese Dampfspannungen bei der Reduction von Gasvolumen auf die Bedingungen der Kammeratmosphäre in Berechnung zieht.

Fig. 177.



Fig. 178.



Die Bedeutung dieser Tabelle soll an dieser Stelle nur an einem einzigen Beispiele erläutert werden. In einem speciellen Falle war die Temperatur dicht an der Kammerwand 80°; die an dieser herablaufende Säure hatte 52,5° B. (57,2° D.) = 66 Proc. H_2SO_4, und die Wasserdampfspannung an dieser Stelle war demnach = 39 mm. Nur 6 cm innerhalb der Kammer war die Temperatur schon 95°; aber bei dieser Temperatur muß eine Säure, deren Wasserdampfspannung = 39 mm ist, schon eine Stärke von 56,5° B. (64,5° D.) = 72,33 Proc. H_2SO_4 haben, und dies war wirklich der Fall. Wir werden die Wichtigkeit hiervon im neunten Capitel besser verstehen.

In Anbetracht der großen, durch die Gegenwart der Schwefelsäure bedingten Verringerung der Wasserdampfspannung müssen wir schließen, daß der in die Kammer eingeführte Dampf fast sofort zu einem Flüssigkeitsnebel condensirt wird, und dies muß die angebliche Ueberlegenheit des Dampfes gegenüber einem genügend fein zerstäubten Wasserstrahl beinahe auf Null herabdrücken.

Allerdings muß das Wasser äußerst fein zerstäubt sein; sonst, wenn es als wirklicher Regen heruntertropft, verdünnt es die Kammersäure in unerträglicher Weise, was um so schädlicher wirkt, als die verdünnte Säure auf der stärkeren Kammersäure schwimmt und lange Zeit nichts davon an der Stelle bemerkt wird, wo man die Säure abzieht, bis sie auch dort erscheint, wo es dann aber zu spät ist, um das Uebel schnell abzustellen. Dieser Unfall wird eintreten, wenn die

Ausströmungsspitzen nicht recht functioniren, und dies hat verschiedene Fabriken dazu gebracht, die sonst so günstige Einführung des Wassers in Staubform wieder aufzugeben.

Eine sehr gute Form eines Platinzerstäubers, construirt von F. Benker in Paris, ist in Fig. 177 in natürlicher Größe gezeigt. Die Entfernung zwischen der Ausströmungsöffnung *a* und dem Anprallscheibchen *b* ist verstellbar, indem *b* mittelst einer Spindel hin und her bewegt werden kann, auf deren oberen Theil ein feines Gewinde geschnitten ist, welches in einer Mutter *c* an der Spitze der cylindrischen Erweiterung läuft. Schraube und Mutter sind aus einer Legirung von Platin und Iridium gemacht, welche sich nicht abnutzen kann. Man kann auf diesem Wege leicht die beste Entfernung zwischen *a* und *b* herausfinden, und nach völliger Entfernung von *b* die Oeffnung *a* leicht reinigen.

Der Zerstäuber von Gebrüder Körting (Fig. 178, aus Zeitschr. f. angewandte Chem. 1888, S. 404) enthält in der Verengerung eine Metallspirale, welche durch den Druck der Flüssigkeit an ihrem Orte festgehalten wird, während die Flüssigkeit bei ihrem Wege durch den schraubenförmigen Canal eine kreisende Bewegung annimmt, so daß sie beim Austritt gleichmäßig nach allen Seiten hin als ein kegelförmiger Nebel zerstäubt wird. Die Oeffnung und Spiralfeder können für jeden gewünschten Grad der Feinheit des Nebels eingerichtet werden. Dieser Apparat ist ursprünglich zur Befeuchtung der Luft in Baumwollspinnereien u. dergl., zur Niederschlagung von Staub, zur Absorption von Säuredämpfen u. s. f. bestimmt. Er ist aber auch mehrfach aus Platin angefertigt und zur Zerstäubung von Wasser für Bleikammern angewendet worden.

Einrichtungen zur Hervorbringung des Zuges in den Bleikammern.

Schon früher (S. 275 und 285), als die Zusammensetzung der Röstgase besprochen wurde, ist der Zug berücksichtigt worden, welcher in dem ganzen Kammersysteme nothwendig ist, um den Verbrennungs- und Säurebildungsproceß im Gange zu erhalten, und es sind Schwarzenberg's Berechnungen gegeben worden, aus denen hervorgeht, daß das heiße Gasgemenge in sich schon die Bedingungen enthält, um Zug zu veranlassen, indem es erheblich leichter als die Luft ist, also stets das Bestreben haben wird, von den tiefer liegenden Schwefel- oder Pyritöfen nach oben in die Kammern zu steigen. Es ist dabei auch schon auf eine zweite, sehr wirksame Quelle für Zugkraft hingewiesen worden, nämlich das Verschwinden von Gasen durch die Bildung von flüssiger Schwefelsäure innerhalb der Kammern, welches nothwendiger Weise eine saugende Wirkung ausüben muß, freilich von allen Seiten her, nicht nur von den Brennern.

Neben diesen beiden im Wesen des Schwefelsäureprocesses selbst liegenden Quellen von Zugkraft muß man aber immer noch eine Vorrichtung anwenden, welche einen weiteren Zug ausübt, namentlich schon darum, weil anderenfalls dem Strome der Gase die gewünschte Richtung nicht gegeben werden könnte. Im einfachsten Falle genügt dazu ein senkrechtes Abzugsrohr hinter oder auf der letzten Bleikammer. Die belgische Commission von 1854 zog sogar diese Einrichtung

derjenigen vor, wobei die letzte Bleikammer mit dem Schornsteine in Verbindung gebracht ist, weil hierbei der Zug zu stark werden könnte, ebenso wie es Schwarzenberg thut (a. a. O.), und viele Fabriken arbeiten auch in dieser Weise ganz gut, obwohl man den Grund nicht anerkennen kann, daß es wegen der bedeutenderen Zugkraft eines Schornsteines schwierig sein solle, den Abfluß uncondensirter Gase zu verhüten und die Gase hinreichend langsam durch die Kammern zu führen. Es ist doch bekanntlich ungemein leicht, wenn man zu viel Zug hat, denselben durch Verengung des Abzugscanales zu mäßigen, dagegen nicht so leicht, wenn man zu wenig Zug hat, denselben zu verstärken. Für den letzteren Zweck ist ein Dampfinjector der meist angewendete Apparat. Zuweilen bringt man statt eines wirklichen Injectors einen einfachen Dampfstrahl in der Richtung des Zuges an; aber dies ist eine sehr verschwenderische Einrichtung; man sollte immer einen richtigen Körting'schen Injector aus Hartblei anwenden. Dies kann an verschiedenen Stellen geschehen. Scheurer-Kestner (Bull. Soc. chim. **44**, 98) beschreibt seine Erfahrungen in dieser Richtung. Er wendete einen Körting'schen Injector an, der eine Gasmischung von 7,9 Proc. Wasserdampf und 92,1 Proc. Luft hervorbrachte. Somit reichte eine Menge von 1814 **kg** Wasser in Dampfform zur Ansaugung der Luft für Verbrennung von 7000 **kg** 45 procentigem Schwefelkies aus. Zuerst war der Injector in dem in die erste Kammer führenden Rohre angebracht. Dies ist da, wo kein Gloverthurm vorhanden ist, der beste Ort, da dann der Wasserdampf im Kammerbetriebe ausgenutzt wird und mithin nichts kostet; aber wo ein Gloverthurm ist, verursacht es einen Ueberschuß von Dampf in der ersten Kammer. Das Hartblei des Injectors wurde ziemlich schnell abgenutzt; Porcellan ließ sich nicht dafür verwenden, weil es bald sprang; dagegen zeigte sich ein dünner Platinüberzug als Schutz des Hartbleiinjectors wirksam. Es wurde dann versucht, den Injector zwischen der zweiten und dritten Kammer anzubringen, aber auch hier gelangte zu viel Dampf in die Kammer. Man vermeidet dies, wenn man den Injector in dem Austrittsrohre aus dem Gay-Lussacthurm anbringt; aber hier geht aller Dampf verloren, was das Verfahren zu theuer macht. — Bei selenhaltigem Pyrit verstopfte sich ein zwischen den Kiesöfen und den Kammern angebrachter Injector so rasch durch niedergeschlagenes Selen, daß man immer zwei Injectoren neben einander anwenden mußte, von denen der eine gereinigt werden konnte, während der andere im Gebrauche war.

In der Fabrik von Matthiessen u. Hegeler zu La Salle (Ill.), wo Schwefelsäure aus Blenderöstgasen gemacht wird, welche in einem Etagenofen mit mechanischer Rührvorrichtung erzeugt werden, würde der nöthige Zug durch gewöhnliche Mittel überhaupt gar nicht hervorgebracht werden können, und sind deshalb mit Hartblei überzogene eiserne Ventilatoren zwischen dem Gloverthurm und der ersten Kammer, sowie auch zwischen dem Gay-Lussacthurm und dem Kamin angebracht. Diese Einrichtung functionirt schon mehrere Jahre.

Auch in der Halsbrücker Hütte bei Freiberg, wo die Röstgase, um sie von Flugstaub und namentlich von Arsen möglichst zu befreien, durch beinahe 300 **m** lange Canäle nach den Kammern geführt werden, hat man den nöthigen Zug

nur durch Anbringung von Roots'schen Ventilatoren aus Hartbleiblech erreichen können, durch welche sowohl gute Abröstung als auch normaler Kammergang hervorgebracht werden.

Bei Vorhandensein eines Dampfinjectors muß man um so sorgfältiger reguliren, um nicht zu viel Zug zu bekommen, und hat schließlich nur ein theures Zugmittel statt des billigen, des Schornsteins, ohne daß man auch nur durch verminderte Nothwendigkeit einer steten Beaufsichtigung und Regulirung entschädigt würde. Wir würden also, wo es irgend angeht, dem Dampfstrahle den Schornstein jedenfalls vorziehen, um so mehr, da ja doch ein solcher zur Betreibung des Dampfkessels unbedingt nothwendig ist, selbst wenn die Fabrik keine Concentrationsapparate oder sonstigen Feuerungen besitzt, was nur ausnahmsweise vorkommen dürfte. Selbstverständlich muß aber dann der Schornstein die Kammern erheblich an Höhe überragen; anderenfalls würde selbst ein kurzes, auf diese aufgesetztes Rohr besser ziehen.

Selbstredend kommt es auch nur auf einen „Schornstein" hinaus, wenn man das auf die Kammern aufgesetzte directe Zugrohr von bedeutender Höhe macht (z. B. 15 m in den südfranzösischen Fabriken). Wo aber mehrere Kammersysteme in einer Fabrik zusammen thätig sind, wird es bequemer und billiger sein, die Gase in eine gemeinschaftliche weite Esse von gewöhnlicher Art zu führen, selbstredend mit einer Zugregulirungsvorrichtung in dem Verbindungsrohre jedes einzelnen Systemes mit der Esse.

Es ist nicht zweckmäßig, für die Kammern einen Kamin zu benutzen, mit dem anderweitige Oefen einer Sodafabrik (Flammöfen u. s. w.) verbunden sind, da der Zug dann sehr veränderlich ist und die Regulirung des Kammerbetriebes ungemein erschwert wird. In kleineren Werken kann man dieses Verfahren nicht immer vermeiden, und muß dann den Zug um so sorgfältiger reguliren. Gerade in solchen Fällen sind die unten zu beschreibenden, selbstthätig regulirten Absperrventile am meisten zu empfehlen.

Die Beförderung des Zuges durch einen Schornstein ist um so mehr anzurathen, wenn man, wie dies jetzt fast überall geschieht, einen Salpetergasaufhalter (fast immer den Gay-Lussac'schen Koksthurm) am Ende des Kammersystems aufstellt. Zwar muß man in diesem Falle den Zug erst recht sorgfältig reguliren, muß aber zuvörderst über einen Ueberschuß von Zugkraft disponiren können. Außerdem ist es eine sehr große Annehmlichkeit, wenn man die für den Betrieb des Gay-Lussacthurmes unbedingt nothwendige Laterne (s. darüber bei diesem) zu ebener Erde oder in der Höhe des Kammerganges anbringen kann, was bei einem von dem Thurme nach dem Kamin absteigenden Zugrohre leicht angeht; anderenfalls muß man immer bis zur ganzen Höhe des Thurmes hinaufsteigen, was die Controle sehr erschwert. Uebrigens ist es an sich ganz möglich, wenn der Gay-Lussacthurm so aufgestellt ist, daß seine Spitze die Höhe der Kammern bedeutend überragt, ihn selbst, ohne Schornstein, als Zugvorrichtung zu benutzen, und dies geschieht auch in manchen Fabriken in der That, aber vermuthlich manchmal nur aus Mangel an einem passenden Kamine. Die Nachtheile dieses Systems werden durch folgende Stelle aus dem amtlichen Alkali-Inspectoren-Bericht für 1884, S. 74 verdeutlicht: „Nr. 2256. Das Austrittsrohr für

das Kammersystem, in welchem Pyritklein verbrannt wird, war früher oben auf dem Gay-Lussacthurme. Ich fand hier bei meinen drei ersten Revisionen eine große Menge Säure in die Luft gehend. Der Director hat seitdem diesen Auslaß mit dem Hauptkamine verbunden, und findet, daß er jetzt den Zug in den Kammern besser reguliren kann. Seit dieser Aenderung sind die Gasproben ausnahmslos gut ausgefallen.“ Die neueren Kammersysteme zu Oker sind mit Benutzung der gegebenen Terrainverhältnisse so aufgestellt, daß die Röstöfen, Gloverthürme, Kammern und Gay-Lussacapparate terrassenförmig zu einander gebaut worden sind; die Oberkante der Ausführungsröhren in das Freie liegt 19 m über dem Niveau des Rostes der Kiesbrenner. (Zeichnungen des ganzen Systemes finden sich bei Bräuning's Aufsatz in der Preuß. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen, 1877, Taf. II.) Man kann dadurch den Zug besser reguliren, als bei den älteren Systemen, wobei auf eine so systematische Aufstellung nicht Bedacht genommen worden war. Dieses kann man leicht glauben; wenn aber gesagt wird, daß man den unzureichenden Zug im Kammersystem auch dadurch nicht corrigiren konnte, daß man versuchsweise die Gay-Lussacapparate mit der Zugesse der Dampfkessel in Verbindung setzte, so beweist dies nur, daß entweder in dieser Esse kein genügender Ueberschuß an Zugkraft vorhanden war, oder daß man sonst irgend etwas verfehlt hat, denn es ließen sich eine übergroße Anzahl von Beweisen für das Gegentheil aus anderen Fabriken anführen. Bei dem Okerschen Systeme hat man die Annehmlichkeit, daß sowohl die Kammersäure als die Gay-Lussacsäure durch freien Fall in den Gloverthurm einfließen können; dabei fällt freilich der Gloverthurm nur 5,25 m hoch aus.

Man will zu Oker gefunden haben (Bräuning, a. a. O., S. 137), daß es vortheilhaft sei, das die Gase aus der letzten Kammer führende Rohr recht lang zu machen, wodurch die Schwankungen des äußeren Luftdruckes in den Kammern weniger zur Geltung kommen sollen und die Regulirung des Zuges erleichtert werden soll. Wie dem auch sein möge, so schadet ein solches langes Rohr, trotz etwas größerer Reibung, jedenfalls nicht, sondern ist sogar sehr nützlich durch bessere Abkühlung der Gase, ehe sie in den Absorptionsthurm treten (s. u.).

Eine eigenthümliche Vorrichtung zur Hervorbringung von Zug in den Bleikammern ist von C. L. Vogt (durch den Agenten Johnson) am 29. Juli 1875 in England patentirt worden, nämlich die, daß man durch den Wasserdampf, welcher die Kammern speist, zugleich Luft mit hineinführen läßt. Ein Rohr von 6 mm Oeffnung führt unter 3 bis 4 Atm. Druck die nöthige Menge Luft zugleich mit dem Dampfe ein, um den Schwefel des Pyrits zu Schwefelsäure zu oxydiren. Diese Zufuhr von Luft direct in die Kammern selbst ist nur ganz ausnahmsweise zu empfehlen (siebentes Capitel), kann jedoch unter Umständen wirklich nöthig werden.

An einigen Orten läßt man den (zu diesem Zwecke mit lose gestellter Füllung versehenen) Gloverthurm selbst als Kamin wirken, damit die Pyritöfen immer guten Zug haben und nie ausblasen, während man dabei doch den Endauslaß so eng stellen kann, daß selbst in der letzten Kammer noch immer etwas Druck vorhanden ist. Im nächsten Capitel werden wir sehen, wie dieses Ziel sich noch vollkommener erreichen läßt.

Nach welchen Grundsätzen man bei der Regulirung des Luftzuflusses verfahren solle, ist schon früher (S. 218, 281) erörtert worden, als es sich um die Zusammensetzung der Röstgase handelte, und ist damals schon darauf hingewiesen worden, daß man den Zug jedes einzelnen Schwefel- oder Pyritbrenners

Fig. 179.



Fig. 180.



vermittelst der Löcher in den Aschenfallthüren reguliren müsse; es wird im folgenden Capitel ebenfalls darauf zurückzukommen sein. Hier ist nur zu bemerken, daß man jedenfalls dafür sorgen muß, daß genug Gesammtzug hinter den Kammern vorhanden sei, aber eben auch nicht zu viel; sonst würde, wenn man auch die Brenner selbst durch untere Absperrung vor übermäßigem Zuge schützt, um so mehr Tendenz dazu vorhanden sein, daß die Luft an allen Ecken und Enden und durch die feinsten Ritzen in die Bleikammern eindränge und den Proceß in sehr unangenehmer Weise störte. Wenn man zu viel Zug hat, bekommt man gleich das Schreckbild des Schwefelsäurefabrikanten: blasse Kammern, worüber unten mehr zu sagen ist.

Fig. 181.

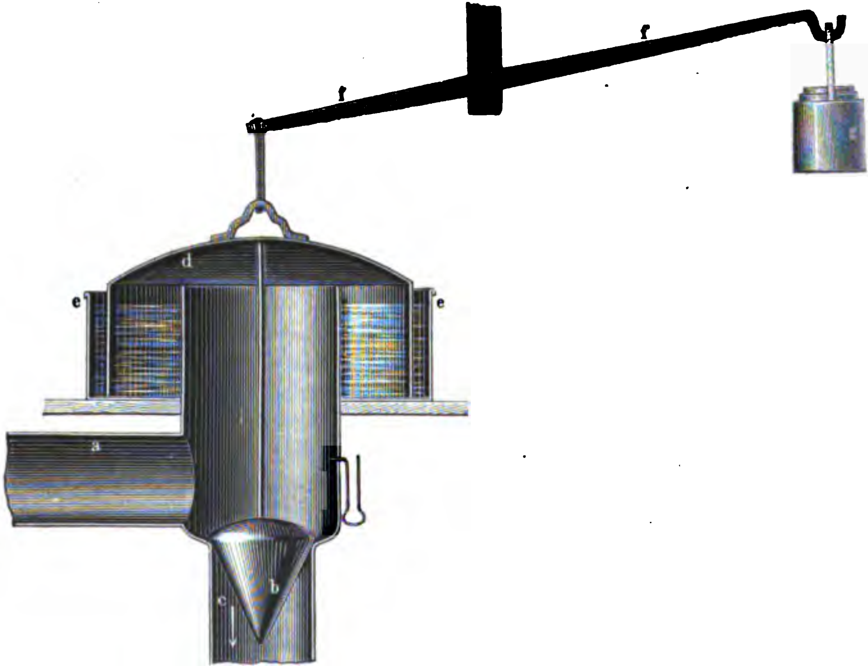


Man muß also immer eine Regulirungsvorrichtung für den Zug in dem Ausführungsrohre für die Gase besitzen, sei es, daß dieses Rohr in den Schornstein oder daß es direct ins Freie geht. Viele Fabriken benutzen dafür einen einfachen Schieber, für den ein Schlitz in dem betreffenden Bleirohre vorhanden ist, welcher entweder gar nicht oder nur durch Verschmieren mit Thon gedichtet wird. Bedeutend vollkommener ist die in Fig. 179 und 180 gezeichnete Einrichtung. Fig. 179 zeigt eine Vorderansicht mit theilweise weggeschnittenem Wasserverschluß, Fig. 180 einen Querdurchschnitt. Das Zugrohr *aa* breitet sich nach oben in einen rectangulären

Behälter aus, welcher von einem Mantel *b b* für Wasserverschluß umgeben ist, und der Schieber *c* ist allseitig von einem Mantel *d d* umgeben, welcher in den Wasserverschluß bei *b* eintaucht, so daß kein Gas hinaus- und keine Luft hineingehen kann. Die Kette, Rolle und das Gegengewicht *e f g* dienen zum Stellen des Schiebers *c*.

In continentalen Fabriken findet sich sehr häufig die Einrichtung Fig. 181 (a. v. S.). Das Zugrohr *a a* ist von einer trommelförmigen Erweiterung *b* unterbrochen, die durch eine durchgehende horizontale Scheidewand *c* in zwei Theile getheilt ist. Dieses Diaphragma *c* ist von einer größeren Anzahl Löcher durch-

Fig. 182.

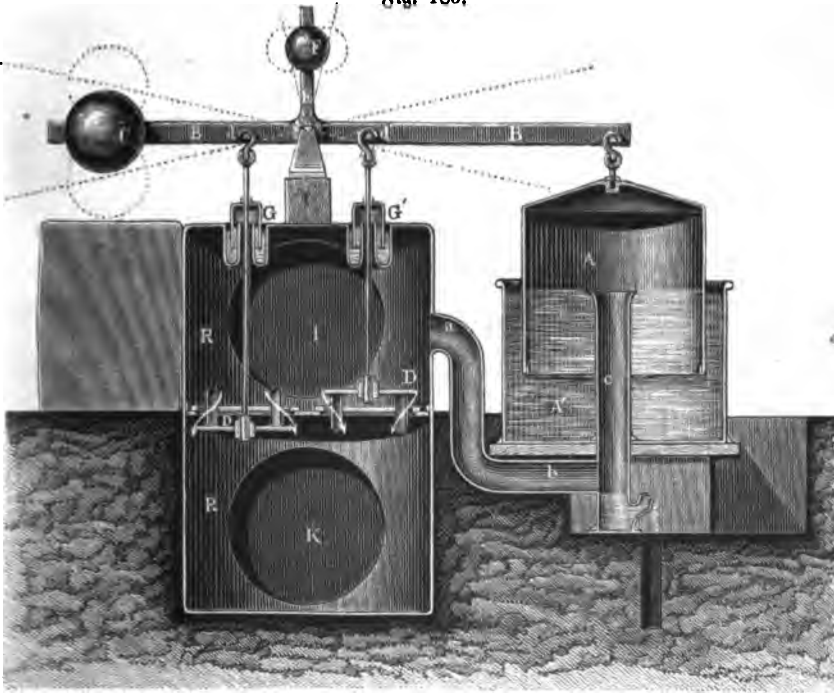


bohrt, deren Gesammtquerschnitt etwas größer als derjenige des Rohres *a a* ist. Wenn also alle Löcher offen sind, so ist dem Zuge gar kein Hinderniß geboten; dagegen kann man denselben ganz beliebig beschränken, wenn man eine größere oder geringere Anzahl der Löcher mit Blei- oder Thonpfropfen verschließt. Zu diesem Behufe ist der Raum über dem Diaphragma durch ein Thürchen zugänglich, oder, wie es im vorliegenden Falle gezeigt ist, die Trommel dient zugleich als Laterne, enthält also zwei einander gegenüberstehende Oeffnungen *d d*, von denen nur eine in der Figur sichtbar ist, welche mit Glasscheiben verschlossen sind; man nimmt eine der Scheiben fort, um zu den Löchern zu gelangen.

Besonders bei Kammern, welche nicht mit einem hohen Schornsteine arbeiten, also Zugschwankungen durch Veränderung des Windes u. dergl. ausgesetzt sind,

empfiehlt es sich, neben den gewöhnlichen Zugregulatoren auch noch einen **automatischen Regulator** anzubringen. Man kann einen solchen herstellen, wenn man auf dem horizontalen Theile des Austrittsrohres einen senkrechten Stutzen, etwa 30 cm weit, anbringt, welcher durch eine in einem ringförmigen Wasserverschluß stehende Glocke verschlossen ist. Die Glocke hängt an dem einen Arme eines Hebels, dessen anderer Arm so belastet ist, daß die Glocke frei spielen kann. Bei dem richtigen Zuge nimmt dieser zweite Hebelarm eine gewisse Stellung an, in welcher eine damit verbundene Drosselklappe in dem Austrittsrohre halb offen steht. Nimmt der Zug zu, so geht die Glocke durch den äußeren

Fig. 183.



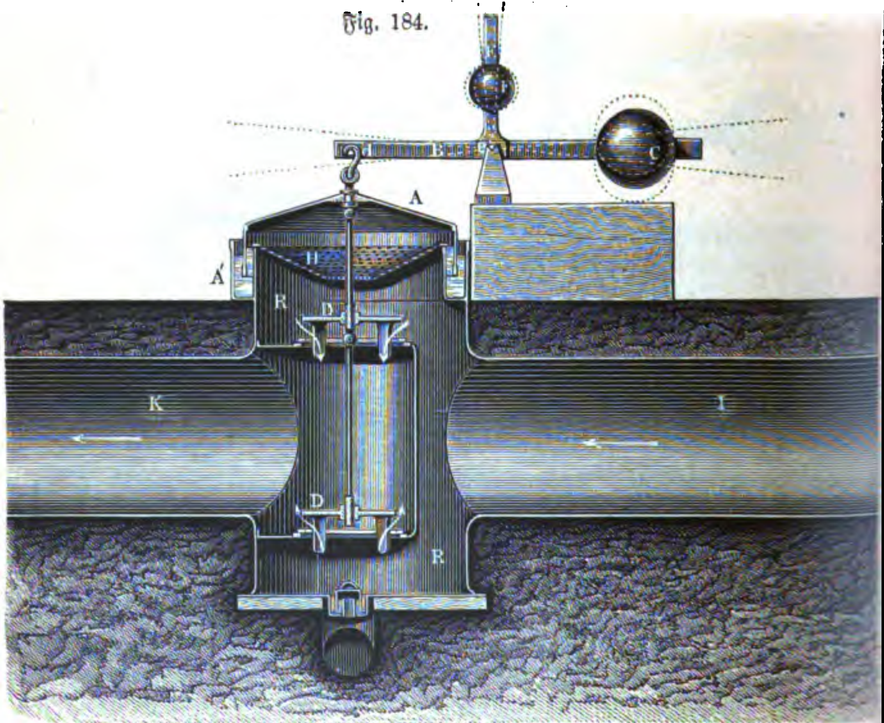
Luftdruck herunter und schließt die Drosselklappe zum Theil; umgekehrt wird die Drosselklappe bei geringerem Zuge sich weiter öffnen.

Ein Zugregulator ähnlicher Art ist der von G. Delplace, Fig. 182. Es bedeutet hier *a* das Eintrittsrohr vom Gay-Lussacthurm, *b* das Absperrventil (kegelförmig), *c* das zum Austrittscanal führende Rohr, *d* die Regulirungsglocke, welche in dem stets bis *e e* gefüllten Wasserverschluß sitzt, *f* den Hebel, *g* das Gegengewicht.

In den Einzelheiten etwas verschieden und, wie es scheint, sehr genau regulirend ist die Vorrichtung von W. G. Strype aus Wicklow (Engl. Pat. Nr. 705, 21. Febr. 1879). Die Ventile sind hier Scheiben von 0,3 m Durchmesser aus Hartblei, mit Führungslappen, und zwar sind zwei derselben in

gleichen Entfernungen vom Drehpunkte des Hebels angebracht, um alle Schwankungen in Folge der Kaminsaugung zu eliminiren; ihre Führungsstangen sind durch Wasserverschlüsse in dem Ausführungsrohre gedichtet. An einem Ende des Hebels befindet sich die in Wasser eingetauchte Regulirungsglocke, am anderen Ende das Gegengewicht; außerdem ist aber, zur Compensation des Gewichtsverlustes, welchen die Bleiglocke bei tieferem Eintauchen in den Wasserverschluß erleidet, an dem Hebel ein rechtwinklig abstehender Arm mit verschiebbarem Gewicht angebracht, wodurch der Schwerpunkt des Systems bei der Hin- und Herbewegung des Hebels jedesmal in entsprechender Weise verrückt wird. Sämmtliche

Fig. 184.



Drehpunkte sind stählerne Schneiden, und es sind keine dicht anschließenden oder der Abnutzung unterworfenen Flächen vorhanden. Die Fig. 183 (a. v. S.) und Fig. 184 werden dies deutlicher machen. Es sind dies zwei verschiedene Constructionen, von denen Fig. 183 besser, Fig. 184 etwas billiger ist. Die Buchstaben bedeuten in beiden gleiche Theile, nämlich *A* die Bleiglocke, *A′* das Wasserreservoir, die Röhren *abc* (welche in Fig. 184 fortfallen) die Verbindung mit der Gaskammer *RR*, in welche das Gaseintrittsrohr von den Kammern *I* und das Austrittsrohr zum Kamin *K* münden; *DD* die beiden Ventile, *B* den Hebel, an welchem sie wirken, *e* dessen Drehpunkt, *C* das Gegengewicht, *d d′* die Aufhängungshaken und Schneiden der Ventilationsstangen, *E* den Compensationsarm für den Gewichtsverlust von *A*

beim Eintauchen, *F* dessen Gewicht, *H* (in Fig. 184) eine zur Abhaltung stärkerer Schwankungen dienende Zwischenwand.

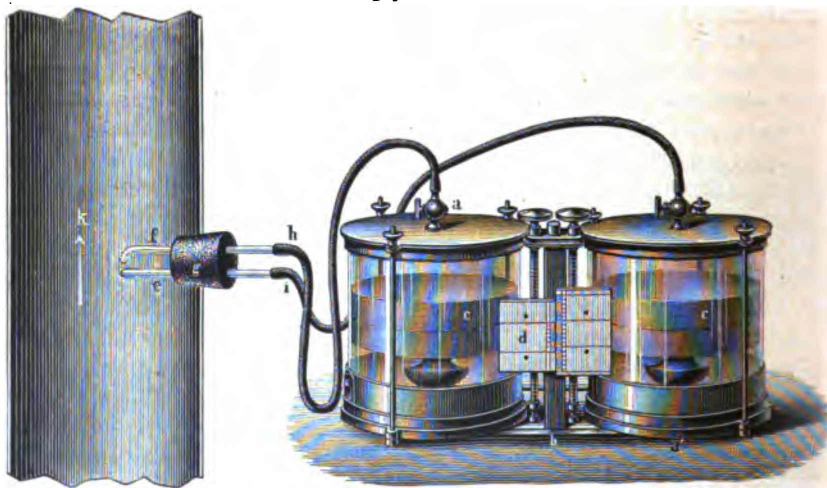
Ich glaube solche Regulatoren sehr empfehlen zu dürfen, möchte aber darauf aufmerksam machen, daß sie eine fortwährende Controle des Kammerzuges nur erleichtern, nicht entbehrlich machen sollen.

Zugmesser (Anemometer).

Obwohl ich im Früheren (S. 218) meine Meinung dahin ausgesprochen habe, daß das Combes'sche Windflügelanemometer sich zur Regulirung des Ofenganges nicht eignet, weil es ein zu leicht verletzbares Instrument ist, welches übrigens auch immer nur die Geschwindigkeit des Luftstromes genau an der Stelle mißt, wo es sich befindet, so möchte ich doch auf andere Anemometer hinweisen, welche sich bei Aufstellung an dieser Stelle, nämlich am Ausgange der Gase aus den Kammern, vorzüglich dazu eignen, zur Controle des Zuges zu dienen. Zunächst das schon von Péclet angegebene Differentialanemometer, welches sehr genau wird, wenn man es (nach Fletcher) mit Aether füllt und noch anderweitig modificirt, und wenn man (nach Hart und Swan) dem Schenkelrohre eine bedeutende Neigung gegen die Horizontale giebt, so daß der Unterschied im Niveau der beiden Schenkel sich über eine große Länge vertheilt und mit größerer Genauigkeit abgelesen werden kann. Während das ursprüngliche Péclet'sche Anemometer für so geringe Zuggeschwindigkeiten, wie sie ein Schornstein giebt, nicht brauchbar ist, so ist dies schon der Fall mit der Modification von Fletcher (beschrieben im **Third Annual Report on the Alkali Act, 1863, by the Inspector, for 1866, p. 54 seq.**), und noch mehr mit der Modification von Swan (construirt 1869, beschrieben in **Transactions of the Newcastle-upon-Tyne Chemical Society, Jan. 26, 1871**; vorgeschlagen auch unabhängig schon von Peter Hart, **Chem. News 1870, 21, 200**). Das physikalische Princip, auf dem dieses Anemometer beruht, ist dieses: daß ein Luftstrom, welcher bei dem offenen Ende einer Röhre vorbeistreicht, darin ein partielles Vacuum hervorruft. Eine Anwendung dieses Princips kann man in einem bekannten Spielzeug sehen, in welchem man eine Flüssigkeit in einem Glasrohre mehrere Zoll in die Höhe steigen läßt, indem man durch eine andere Röhre über sein offenes Ende hinweg bläst; dies beweist die Entstehung einer Luftverdünnung in dem ersten Rohre. Wenn man also ein gerades Rohr durch ein Loch in dem Mauerwerk eines Rauchcanals oder Schornsteins, oder in der Wand eines Bleirohres zum Abzug der Kammergase u. s. f. einführt, so daß der Gasstrom in dem Canal quer bei dem offenen Ende des Rohres vorbeistreicht, so wird darin ein partielles Vacuum gebildet werden, proportional zu der Geschwindigkeit des Stromes. Einer solchen Röhre wird sich aber auch die saugende Wirkung des Schornsteines selbst mittheilen, abgesehen von der Saugung, welche durch das Vorbeistreichen des Stromes vor ihrer offenen Mündung entsteht, und für den gegenwärtigen Zweck muß man diese beiden Kräfte unterscheiden. Um dieses zu bewirken, muß man zwei Röhren in den Schornstein einführen, wovon die eine gerade endigt, die andere so gebogen ist, daß die Biegung dem Luftstrome entgegensteht; beide Enden sind offen. Beide

Röhren werden nun die Luftverdünnung durch die Saugkraft des Kamins erfahren; aber in dem geraden Rohre wird diese vermehrt werden durch die Saugkraft der daran vorbeistreichenden Luft, während sie in dem gebogenen Rohre vermindert wird durch den Druck der hineinblasenden Luft. Die Differenz zwischen der Saugkraft beider Röhren wird also der Wirkung des Luftstromes in dem Kamine zuzuschreiben sein, und es bleibt nur übrig, diese Differenz zu messen, um daraus die Geschwindigkeit des Luftstromes abzuleiten. Zu diesem Zwecke werden die beiden Röhren mit einer U-förmigen Glasröhre verbunden, welche Wasser oder eine andere Flüssigkeit enthält; das Wasser wird dann in dem einen Schenkel in einem der Saugungsdifferenz entsprechenden Grade emporsteigen; da die saugende Kraft des Schornsteins gleichmäßig auf beide Schenkel wirkt so wird dieselbe eliminirt, und die Niveaudifferenz entspricht nur der verschiedenen Wirkung, welche der Luftstrom auf das gerade Rohrende, an dem er vorbeistreicht,

Fig. 185.



und auf das gebogene, in welches er hineinbläst, ausübt. Da diese Wirkung mit der Geschwindigkeit des Luftstromes steigt und fällt, so kann man die letztere daraus ableiten. Wasser eignet sich zur Füllung der U-Röhre nur bei Luftströmen von größerer Geschwindigkeit als 1,5 m in der Secunde; darunter wird die Niveaudifferenz zu klein und ungenau und die Reibung an den Rohrwänden absorbirt einen zu großen Antheil derselben. Fletcher überwand die daraus entstehenden Schwierigkeiten folgendermaßen: Um die Reibung zu vermindern, wendete er zunächst, statt einer einfachen U-Röhre von etwa 1 cm Durchmesser, zwei Cylinder *a a'* von 10 cm Durchmesser an, welche am Boden durch eine kleine Röhre *b* verbunden sind (Fig. 185). Indem nun die Oberfläche, auf welche der Druck ausgeübt wird, hundertfach, dagegen der Umfang, an welchem die Reibung stattfindet, nur zehnfach vergrößert wird, steigert sich auch die Empfindlichkeit um das Zehnfache. Um das Steigen und Fallen der Flüssigkeit

genau beobachten zu können, dienen metallene Schwimmer *cc*, mit einer sehr feinen, auf der Drehbank eingeritzten Horizontallinie, und der mit Nonius und sehr feiner Schraubenadjustirung versehene Maßstab *d* erlaubt den Niveauunterschied bis auf $^1/_{1000}$ Zoll (gleich 0,025 mm) genau zu messen. Freilich ist dies bei Anwendung von Wasser nicht möglich, weil dessen Beweglichkeit zu gering ist, in Folge von Adhäsion an dem Glase; da aber diese bei Aether nur $^1/_{2000}$ so groß ist (nach Versuchen von Fletcher), so kann man durch Füllung mit dem letzteren jede beliebige Genauigkeit erreichen. Die Figur zeigt zugleich, wie die beiden Glasröhren *e* und *f* vermittelst des Korkes *g* in eine Oeffnung des Zugrohres *k* senkrecht zur Zugrichtung, aber die Biegung von *f* derselben gerade entgegenstehend eingesetzt und durch Gummischläuche *hi* mit den Gefäßen *aa'* verbunden sind.

Das Fletcher'sche Anemometer ist später bedeutend vereinfacht und in ein U-Rohr mit Noniusablesungen verwandelt worden („Taschenbuch für die Sodaindustrie ꝛc.", 1. Aufl., S. 85).

In dem ursprünglichen Aufsatze von Fletcher ist die mathematische Entwickelung der Gesetze für Ermittelung des Verhältnisses der Ablesungen zur Geschwindigkeit der Luftströme enthalten, und diese ist auch in der ersten Auflage dieses Werkes S. 312 bis 314 (vergl. auch S. 612) wiedergegeben worden. Wir geben hier nur die Schlußformel zur Ermittelung der Geschwindigkeit des Gasstromes *v* aus der Höhe der Aethersäule (vom specif. Gew. 0,740) $= p$, für Temperaturen *t* (in Fahrenheitgraden) und Barometerdrucken *h* (in englischen Zollen):

$$v = \sqrt{p\,\frac{29,92}{h} \times \frac{519}{459 + t}} \times 28,55.$$

Die auf S. 398 ff. folgende Tabelle für die den verschiedenen Ablesungen des Anemometers entsprechenden Geschwindigkeiten giebt die Werthe für die Formel

$$v = 28,55\,\sqrt{p};$$

die Tabelle S. 401 ff. dient zur Correctur für die Variationen in der Temperatur des Gasstromes. Die Correctionen für kleine Variationen im Barometerdruck sind meist nicht erheblich, können aber durch Multiplication des aus den beiden erwähnten Tabellen abgeleiteten Werthes mit $\frac{29,92}{h}$ für englische Zoll oder $\frac{760}{h}$ für Millimeter gemacht werden.

Wenn man den Druck in Millimetern abliest, so substituirt man für 29,92 überall die Zahl 760. Statt der Constanten 28,55, welche für Zoll und Fuß gilt, nimmt man für Metermaß 1,727, so daß die Formel, wenn v' die Geschwindigkeit in Metern pro Secunde und p' Ablesungen in Millimetern bedeutet, folgende Gestalt annimmt:

$$v' = 1,727\,\sqrt{p'}.$$

(Tabellen, welche nach dieser Formel für metrische Maße und Celsiusgrade berechnet sind, finden sich in des Verfassers „Taschenbuch für Sodafabrikation", 1. Aufl., S. 86.)

Tabelle zur Berechnung der Luftgeschwindigkeit mit dem Aethermanometer, nach der Formel $v = 28{,}55\sqrt{p}$.

Temperatur 60° F. = 15,55° C. Barometer 760 mm.

Die Ablesungen der ersten Spalte, in englischen Zollen, sind auf Millimeter durch Multiplication mit 25,40, die der zweiten Spalte, in engl. Fuß, auf Meter durch Multiplication mit 0,3048 zu reduciren.

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.
0,001	0,903	0,035	5,342	0,069	7,500
0,002	1,277	0,036	5,418	0,070	7,554
0,003	1,564	0,037	5,492	0,071	7,608
0,004	1,806	0,038	5,565	0,072	7,661
0,005	2,019	0,039	5,638	0,073	7,713
0,006	2,212	0,040	5,710	0,074	7,766
0,007	2,389	0,041	5,781	0,075	7,819
0,008	2,554	0,042	5,851	0,076	7,871
0,009	2,709	0,043	5,921	0,077	7,922
0,010	2,855	0,044	5,989	0,078	7,974
0,011	2,994	0,045	6,056	0,079	8,025
0,012	3,127	0,046	6,123	0,080	8,075
0,013	3,255	0,047	6,189	0,081	8,125
0,014	3,378	0,048	6,255	0,082	8,175
0,015	3,497	0,049	6,320	0,083	8,225
0,016	3,612	0,050	6,384	0,084	8,275
0,017	3,723	0,051	6,448	0,085	8,324
0,018	3,830	0,052	6,510	0,086	8,373
0,019	3,935	0,053	6,572	0,087	8,421
0,020	4,038	0,054	6,634	0,088	8,469
0,021	4,137	0,055	6,695	0,089	8,517
0,022	4,235	0,056	6,756	0,090	8,565
0,023	4,330	0,057	6,816	0,091	8,613
0,024	4,423	0,058	6,876	0,092	8,660
0,025	4,514	0,059	6,935	0,093	8,707
0,026	4,604	0,060	6,993	0,094	8,754
0,027	4,691	0,061	7,051	0,095	8,800
0,028	4,777	0,062	7,109	0,096	8,846
0,029	4,862	0,063	7,166	0,097	8,892
0,030	4,945	0,064	7,223	0,098	8,938
0,031	5,027	0,065	7,279	0,099	8,983
0,032	5,107	0,066	7,335	0,100	9,028
0,033	5,187	0,067	7,390	0,102	9,118
0,034	5,265	0,068	7,445	0,104	9,207

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.
0,106	9,295	0,192	12,51	0,278	15,06
0,108	9,383	0,194	12,57	0,280	15,11
0,110	9,469	0,196	12,64	0,282	15,17
0,112	9,554	0,198	12,71	0,284	15,23
0,114	9,639	0,200	12,77	0,286	15,28
0,116	9,724	0,202	12,83	0,288	15,33
0,118	9,808	0,204	12,90	0,290	15,38
0,120	9,891	0,206	12,96	0,292	15,44
0,122	9,972	0,208	13,02	0,294	15,49
0,124	10,053	0,210	13,08	0,296	15,54
0,126	10,13	0,212	13,15	0,298	15,59
0,128	10,21	0,214	13,21	0,300	15,64
0,130	10,29	0,216	13,27	0,302	15,70
0,132	10,37	0,218	13,33	0,304	15,75
0,134	10,45	0,220	13,39	0,306	15,80
0,136	10,53	0,222	13,45	0,308	15,85
0,138	10,60	0,224	13,51	0,310	15,90
0,140	10,68	0,226	13,57	0,312	15,95
0,142	10,76	0,228	13,63	0,314	16,00
0,144	10,83	0,230	13,70	0,316	16,05
0,146	10,91	0,232	13,76	0,318	16,10
0,148	10,98	0,234	13,82	0,320	16,15
0,150	11,06	0,236	13,88	0,322	16,20
0,152	11,13	0,238	13,94	0,324	16,25
0,154	11,20	0,240	13,99	0,326	16,30
0,156	11,27	0,242	14,05	0,328	16,35
0,158	11,34	0,244	14,11	0,330	16,40
0,160	11,42	0,246	14,17	0,332	16,45
0,162	11,49	0,248	14,23	0,334	16,50
0,164	11,56	0,250	14,28	0,336	16,55
0,166	11,63	0,252	14,34	0,338	16,60
0,168	11,70	0,254	14,40	0,340	16,65
0,170	11,77	0,256	14,45	0,342	16,70
0,172	11,84	0,258	14,50	0,344	16,75
0,174	11,91	0,260	14,56	0,346	16,80
0,176	11,98	0,262	14,62	0,348	16,85
0,178	12,05	0,264	14,68	0,350	16,89
0,180	12,11	0,266	14,74	0,352	16,94
0,182	12,18	0,268	14,79	0,354	16,99
0,184	12,25	0,270	14,84	0,356	17,04
0,186	12,31	0,272	14,90	0,358	17,09
0,188	12,38	0,274	14,96	0,360	17,13
0,190	12,45	0,276	15,01	0,362	17,18

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.
0,364	17,23	0,430	18,72	0,496	20,10
0,366	17,28	0,432	18,77	0,498	20,14
0,368	17,33	0,434	18,82	0,500	20,18
0,370	17,37	0,436	18,86	0,510	20,38
0,372	17,42	0,438	18,90	0,520	20,58
0,374	17,47	0,440	18,94	0,530	20,78
0,376	17,52	0,442	18,99	0,540	20,98
0,378	17,56	0,444	19,03	0,550	21,17
0,380	17,60	0,446	19,07	0,560	21,37
0,382	17,65	0,448	19,11	0,570	21,56
0,384	17,70	0,450	19,15	0,580	21,75
0,386	17,75	0,452	19,20	0,590	21,94
0,388	17,79	0,454	19,24	0,600	22,12
0,390	17,83	0,456	19,28	0,610	22,30
0,392	17,88	0,458	19,32	0,620	22,48
0,394	17,93	0,460	19,36	0,630	22,66
0,396	17,98	0,462	19,41	0,640	22,84
0,398	18,02	0,464	19,45	0,650	23,02
0,400	18,06	0,466	19,49	0,660	23,20
0,402	18,11	0,468	19,53	0,670	23,38
0,404	18,16	0,470	19,57	0,680	23,55
0,406	18,20	0,472	19,62	0,690	23,72
0,408	18,24	0,474	19,66	0,700	23,89
0,410	18,28	0,476	19,70	0,750	24,73
0,412	18,33	0,478	19,74	0,800	25,54
0,414	18,38	0,480	19,78	0,850	26,32
0,416	18,42	0,482	19,82	0,900	27,08
0,418	18,46	0,484	19,86	0,950	27,83
0,420	18,50	0,486	19,90	1,000	28,55
0,422	18,55	0,488	19,94	1,250	31,93
0,424	18,60	0,490	19,98	1,500	34,97
0,426	18,64	0,492	20,02	1,750	37,77
0,428	18,68	0,494	20,06	2,000	40,37

Tabelle der Werthe von $\sqrt{\frac{519}{459 + t}}$ für Werthe von t von 0 bis 1000 zur Temperaturcorrection.

t sind die Grade nach Fahrenheit, zurückzuführen auf Grade Celsius nach der Formel:

$$t_1 = \frac{(t - 32)\,5}{9}.$$

t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459 + t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459 + t}}$	t Grade F	$\sqrt{\frac{519}{459 + t}}$
0	1,0634	175	0.9047	350	0,8010
5	1,0577	180	0,9012	355	0,7985
10	1,0520	185	0,8977	360	0,7960
15	1,0464	190	0,8943	365	0,7936
20	1,0409	195	0,8909	370	0,7912
25	1,0355	200	0,8875	375	0,7888
30	1,0302	205	0,8841	380	0,7865
35	1,0250	210	0,8808	385	0,7842
40	1,0198	215	0,8775	390	0,7819
45	1,0148	220	0,8743	395	0,7786
50	1,0098	225	0,8711	400	0,7763
55	1,0049	230	0,8680	405	0,7741
60	1,0000	235	0,8649	410	0,7729
65	0,9952	240	0,8618	415	0,7707
70	0,9905	245	0,8587	420	0,7685
75	0,9858	250	0,8557	425	0,7663
80	0,9812	255	0,8527	430	0,7641
85	0,9767	260	0,8497	435	0,7619
90	0,9723	265	0,8467	440	0,7598
95	0,9679	270	0,8438	445	0,7577
100	0,9636	275	0,8409	450	0,7556
105	0,9593	280	0,8380	455	0,7535
110	0,9551	285	0,8352	460	0,7514
115	0,9599	290	0,8324	465	0,7494
120	0,9468	295	0,8296	470	0,7474
125	0,9428	300	0,8269	475	0,7454
130	0,9388	305	0,8242	480	0,7434
135	0,9348	310	0,8215	485	0,7414
140	0,9309	315	0,8189	490	0,7394
145	0,9270	320	0,8163	495	0,7375
150	0,9232	325	0,8137	500	0,7356
155	0,9194	330	0,8111	505	0,7337
160	0,9156	335	0.8085	510	0,7318
165	0,9119	340	0,8060	515	0,7299
170	0,9083	345	0,8035	520	0,7280

t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459 + t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459 + t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459 + t}}$
525	0,7261	685	0,6736	845	0,6309
530	0,7243	690	0,6721	850	0,6297
535	0,7225	695	0,6706	855	0,6285
540	0,7207	700	0,6691	860	0,6273
545	0,7189	705	0,6676	865	0,6261
550	0,7171	710	0,6662	870	0,6249
555	0,7153	715	0,6648	875	0,6237
560	0,7137	720	0,6634	880	0,6225
565	0,7119	725	0,6620	885	0,6214
570	0,7102	730	0,6606	890	0,6203
575	0,7085	735	0,6592	895	0,6192
580	0,7068	740	0,6578	900	0,6181
585	0,7051	745	0,6565	905	0,6169
590	0,7034	750	0,6552	910	0,6158
595	0,7017	755	0,6538	915	0,6147
600	0,7000	760	0,6524	920	0,6136
605	0,6983	765	0,6511	925	0,6125
610	0,6967	770	0,6498	930	0,6114
615	0,6951	775	0,6485	935	0,6103
620	0,6935	780	0,6472	940	0,6092
625	0,6919	785	0,6459	945	0,6081
630	0,6903	790	0,6446	950	0,6070
635	0,6887	795	0,6433	955	0,6059
640	0,6871	800	0,6420	960	0,6048
545	0,6856	805	0,6407	965	0,6037
650	0,6841	810	0,6395	970	0,6026
655	0,6826	815	0,6382	975	0,6015
660	0,6811	820	0,6369	980	0,6004
665	0,9796	825	0,6357	985	0,5994
670	0,6781	830	0,6345	990	0,5984
675	0,6766	835	0,6333	995	0,5974
680	0,6751	840	0,6321	1000	0,5964

Eine Correction für die verschiedene Ausdehnung des Aethers im Instrumente selbst ist meist nicht nöthig, da dieses nur der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt ist; sie beträgt für je 10° F. (gleich 5,55° C.) Abweichung von 60° F. = 15,55° C. nur etwa 1 Proc. der Geschwindigkeiten, welche die Tabelle angiebt; bei niedrigerer Temperatur als 60° F. mehr, bei höherer weniger.

Um die Ablesung genauer zu machen, liest man erst die Höhe in einem beliebigen Schenkel des Instrumentes ab, kehrt dann den Strom um, indem man das Rohr e mit a und f mit a_1 in Verbindung setzt, liest wieder ab und erfährt so das Doppelte des Druckunterschiedes, welchen die Saugung bei f hervorgerufen hat. Die so gefundene Zahl wird auf der Tabelle I. abgelesen, und nach der

Tabelle II für die Temperatur corrigirt. Wenn z. B. die erste Ablesung 1,039, die zweite, nach Umkehrung des Stromes, 0,861 war, so ist die Differenz 0,178. Nach Tabelle I ist die entsprechende Stromgeschwindigkeit 12,05 Fuß per Secunde, jedoch nur, wenn die Temperatur des Luftstromes 60° F. war; ist sie z. B. 520° F., so muß man nach Tabelle II mit 0,7280 multipliciren, und erhält also 12,05 × 0,7280 = 8,772 als wahre Geschwindigkeit.

Dieses Instrument wird nicht durch Ruß, Hitze und corrosive Dämpfe beeinflußt; man kann es in einiger Entfernung von dem zu probirenden Kaminrohre aufstellen, wenn man längere Gummischläuche anwendet, und man kann es natürlich sowohl für saugende Ströme als für pressende (Ventilatoren u. s. w.) und als Windmesser selbst anwenden.

Wie jedes Anemometer zeigt freilich auch das Fletcher'sche nur den Druck an der Stelle, wo sich sein empfangender Theil gerade befindet, und man muß mit Rücksicht darauf die Röhren *e* und *f* so weit einführen, daß sie auf etwa ein Sechstel des Durchmessers in das Rohr reichen, an welcher Stelle eine der mittleren fast gleiche Geschwindigkeit in demselben herrschen soll; doch ist gerade dieser Punkt noch sehr zweifelhaft, und es ist bis jetzt kein Mittel bekannt, die absoluten Gasmengen, welche durch einen Canal von irgend erheblicherem Querschnitt streichen, mit Sicherheit zu messen.

Fig. 186.



Fletcher's Instrument ist von Swan in folgender Art verbessert worden (wobei derselbe übrigens zu der ursprünglichen Construction von Péclet zurückkehrte, die außerdem schon früher von Hart, Chem. News **21**, 200, empfohlen worden war). Statt der weiten Cylinder nimmt er eine U-Röhre von nur 3 mm Durchmesser, ebenfalls in der Biegung bedeutend verengert, um die Oscillationen zu verringern. Die Röhre ist 25 cm lang, und in einer Neigung von 1 : 10 gelegt; jeder Schenkel hat eine Scala und Nonius, der letztere zum Theil von Glas und zu gleicher Zeit die Scala und die Röhre überdeckend, so daß man mit Leichtigkeit auf $^1/_{100}$ Zoll (gleich $^1/_4$ mm) ablesen kann. Die Enden der Röhre stehen in Verbindung mit einem Zweiweghahn, so daß man die Umkehrung ihrer Verbindung mit den im Zugcanal befindlichen Röhren ohne Lösung irgend einer Verbindung bewirken kann. Fig. 186 wird dies näher erläutern, wo jedoch das Instrument von oben gesehen abgebildet ist, so daß die Neigung der Röhre gegen die Verticale nicht daran zu erkennen ist. Es steht auf einem mit Stellschrauben und Wasserwage versehenen Gestelle. Im Uebrigen wird das Instrument genau wie das Fletcher'sche angewendet; durch die Neigung von 1 : 10 nimmt aber die Aethersäule die zehnfache Länge in der Röhre ein, als ihrer Höhe entspricht, und die Ablesung auf $^1/_{100}$ Zoll, welche

mit größter Leichtigkeit gemacht werden kann, giebt dasselbe Resultat, wie diejenige auf $1/_{1000}$ Zoll in dem Fletcher'schen Instrumente, welche sehr mühsam und zeitraubend ist. Zwar hatte Fletcher wegen der größeren Reibung sich gegen enge Röhren erklärt; aber bei Anwendung von Aether ist die Reibung auch für engere Röhren ganz und gar zu vernachlässigen, wie Swan auch bei Wasser gefunden hat. Neuerdings ist Fletcher selbst von seinen weiten Cylindern mit Schwimmer auf gewöhnliche U-Röhren zurückgekommen. Das Swan'sche Anemometer muß immer genau horizontal seiner Längsrichtung nach aufgestellt werden; dagegen kann man es sich ersparen, auch querüber genau zu nivelliren, wenn man einmal die Ablesung in einem Schenkel macht, dann durch den Zweiweghahn den Strom umkehrt, wieder in demselben Schenkel abliest und die kleinere Höhe von der größeren abzieht; dadurch erfährt man, wie bei Fletcher's Instrument die gewünschte Differenz, ohne in beiden Schenkeln ablesen zu müssen, was absolute Horizontalstellung auch querüber erfordern würde. Man erfährt die Zuggeschwindigkeit bei Swan's Instrument ebenfalls aus Fletcher's Tabelle, indem man nur die Ablesungen durch 10 dividirt. Der Werth dieser Verbesserung ist übrigens zweifelhaft, da man die Höhe der Aetherfläche in dem schiefen Rohre nicht entfernt mit derselben Genauigkeit wie in einem geraden Rohre ablesen kann. Dasselbe Princip zeigt auch das auf S. 405 abgebildete Manometer (Fig. 187).

Andere Zugmesser sind z. B. der von Kretz (Dingl. polyt. Journ. **190**, 16), von Ramsbottom (ebenda **180**, 334), von Scheurer-Kestner (ebenda **206**, 448 und **222**, 427); keiner derselben scheint an Empfindlichkeit mit dem Fletcher'schen wetteifern zu können und kann auf sie nur verwiesen werden. Das recht sinnreiche Anemometer von Hurter (Dingl. polyt. Journ. **229**, 160) eignet sich nur für den Laboratoriumsgebrauch. Vergl. auch Bourdon's Multiplications-Anemometer, Compt. rend. **94**, 5.

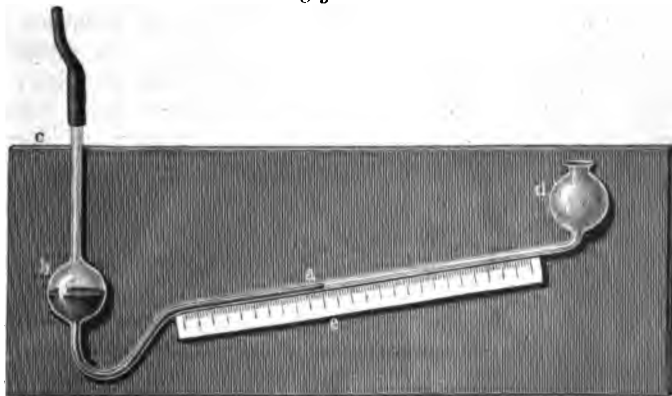
Fryer's Anemometer soll nach dem englischen Inspectionsberichte für 1877/78, S. 68, wo es beschrieben und abgebildet ist, das feinste aller solcher Instrumente sein. Es besteht aus zwei uhrglasförmig gewölbten Kupferplatten, zwischen welchen eine dritte ähnliche Platte an einer langen Spiralfeder (von oben herkommend) aufgehängt ist. Rings um die mittlere Platte schließt eine mit Kautschuklösung getränkte dünne Membran den Raum nach unten und oben dicht ab und erzeugt so zwei abgeschlossene Kammern. Aehnliche Membranen im Centrum gestatten eine kleine verticale Bewegung der Axe, an welcher die Centralscheibe aufgehängt ist. Die Spiralfeder hängt an einer Röhre, welche durch eine Schraubenmutter gehoben oder gesenkt werden kann. Jede Umdrehung der Schraubenmutter hebt oder senkt die Röhre um 10 engl. Zoll, und da ihr Umfang in 100 Theile getheilt ist, so kann man $1/_{1000}$ engl. Zoll (gleich circa $1/_{40}$ mm) ablesen. Zwei einander gegenüber stehende Schneiden am unteren Theile der Röhre gestatten die genaue Einstellung auf einen gewissen Punkt. Die obere und untere Kammer sind mit Hähnen versehen. Wenn nun diese durch Kautschukschläuche mit den Röhren in Verbindung gesetzt werden, in denen man eine Druckdifferenz messen will, so wirkt diese auf die große Oberfläche der mittleren Scheibe, wodurch die Spiralfeder gehoben oder gesenkt wird. Man dreht

dann die Schraubenmutter, bis die beiden Schneiden wieder genau gegenüber stehen, was man durch ein Mikroskop und Mikrometer beobachtet. Man kann hierdurch einen Druck von $^1/_{3000}$ engl. Zoll noch mit Sicherheit beobachten. Das Instrument ist freilich etwas voluminös, und bis jetzt erst in einem Exemplar für den Generalinspector Dr. R. A. Smith ausgeführt worden.

Kuhlmann (Sohn) schlägt vor, gefärbte Dämpfe am Fuße des Schornsteins zu entwickeln und den Zeitraum zu beobachten, welchen sie brauchen, um an der Mündung anzulangen (Chem. Industrie 1878, S. 137; aus Année industr. 1878, p. 67). Ein ähnliches Princip (Entwickelung eines Nebels von Schwefelsäuredämpfen) hatte schon Fletcher angewendet.

R. Walter in Mailand (briefliche Mittheilung) verwendet dazu ein mit etwas Brom beschicktes Fläschchen, durch dessen Stopfen ein kurzes, oben und unten offenes, sowie ein ebenfalls beiderseitig offenes, aber außen rechtwinklig abgebogenes und dort 1 m langes Glasrohr, beide von 5 bis 6 mm lichter Weite,

Fig. 187.



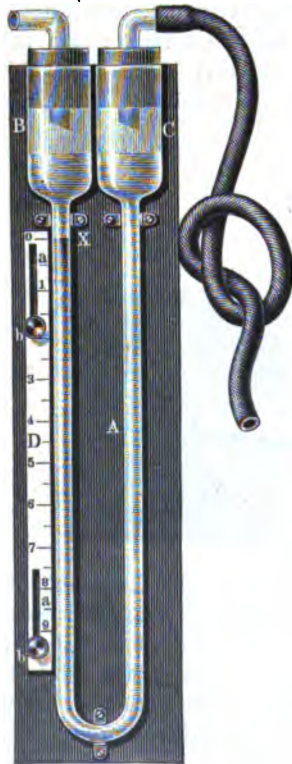
gehen. Letzteres steht durch ein kurzes Kautschukröhrchen mit Quetschhahn in Verbindung mit einem in der Ofen- oder Kammerwand eingesetzten, gleich weiten Röhrchen. Man setzt den Stopfen mit beiden Röhren auf das (sonst mit einem Glasstopfen verschlossene) Bromfläschchen auf, öffnet den Quetschhahn und beobachtet nun, wie viel Secunden der Bromdampf braucht, um das wagerechte, meterlange Glasrohr zu durcheilen. Dieser kleine Apparat eignet sich namentlich auch für äußerst geringe Zugstärken, z. B. in Sulfatmuffelöfen.

Ein sehr empfindlicher Druckmesser wird von C. Vogt beschrieben (Journ. f. prakt. Chem. **14**, 284). Der Druck wird an der Bewegung einer kleinen Luftblase beobachtet, welche in einem horizontal liegenden, 4 bis 5 mm weiten, calibrirten Glasrohre spielt. Das Glasrohr ist übrigens mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt und steht beiderseits mit je einer am Boden tubulirten Flasche in Verbindung. Die eine ist 15 bis 16 cm, die andere 6 bis 8 cm weit; in beiden steht die Flüssigkeit gleich hoch. Auf den Spiegel der einen (weiteren) kann man durch geeignete Vorrichtungen den in den Bleikammern herrschenden Druck wirken lassen und dann dessen Größe an dem Stande der Luft-

blase beobachten. Je größer der Unterschied der Weite des Röhrchens und der Flaschen ist, um so empfindlicher arbeitet der Apparat. Es sind Einrichtungen getroffen, vor dem Gebrauche ein Luftbläschen in das horizontale Röhrchen eintreten zu lassen, und nach dem Gebrauche wiederum gleiches Niveau in den beiden Flaschen herzustellen.

Ein sehr einfacher Druckmesser, welcher aber für gewöhnliche Zwecke ganz genügend genau ist, ist in Fig. 187 (a. v. S.) gezeigt (aus Sorel, Industr. Chim., p. 142). Das Rohr *a* hat eine Neigung gegen die Wagerechte von 1 : 10; es besitzt am einen Ende eine Erweiterung *b* von 4 bis 5 cm Durchmesser, auf welche mittelst des Kautschukrohres *c* der zu messende Druck wirkt. (Zur Messung von Saugkräften verbindet man das Kautschukrohr mit *d*.) Der Druckmesser wird mit verdünntem und durch Fuchsin u. dergl. roth gefärbtem Weingeist gefüllt. Da man die Bewegung der Flüssigkeit in der Kugel *b* vernachlässigen kann, so entspricht jede Bewegung der Flüssigkeit in dem Rohre *a*, gemessen auf dem Maßstabe *e*, einem Zehntel der wirklichen Druckhöhe. Wäre z. B. jeder Grad der Scala gleich 1 mm, so würde er einen wahren Druck von 0,1 mm anzeigen. Am besten versetzt man vor jeder Beobachtung die Flüssigkeit in Bewegung, um die störende Wirkung der Reibung in dem engen Rohre zu beseitigen.

Fig. 188.



Neuerdings sind Differentialmanometer sehr allgemein in Gebrauch gekommen, und scheinen in der That allen anderen vorzuziehen. Es giebt schon viele Formen derselben, von denen am besten bekannt wohl das Instrument von Prof. Seger ist (Deutsch. Pat. Nr. 19 426), welches in Fig. 188 dargestellt ist. Das calibrirte U-Rohr *A* trägt oben zwei cylindrische Erweiterungen *B* und *C* von gleichem Durchmesser. Das Brett, auf dem es befestigt ist, trägt noch einen verschiebbaren Maßstab *D*, welcher durch die Schlitze *a a* und Schraubstifte *b b* stellbar ist. Das U-Rohr ist mit zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten angefüllt, z. B. mit schwerem Paraffinöl und verdünntem, gefärbtem Weingeist von beinahe demselben specifischen Gewicht, in solcher Art, daß der Nullpunkt der Scala *D* genau auf die Berührungslinie der beiden Flüssigkeiten bei *X* eingestellt werden kann. Wirkt nun eine Saugkraft auf die Oberfläche der Flüssigkeit in *C*, welche sie in diesem Theile des Rohres aufzusteigen zwingt, so wird der Punkt *X* in mehrfach größerem Verhältniß erniedrigt, entsprechend dem Unterschiede in den Querschnitten des engen Theiles von *A* und der Erweiterung in *C*. Wenn z. B. die Querschnitte im Verhältnisse 1 : 20 stehen, so wird

Proc. H_2SO_4 in der Säure	10⁰	15⁰	20⁰	25⁰	30⁰	35⁰	40⁰	45⁰	50⁰	55⁰	60⁰	65⁰	70⁰	75⁰	80⁰	85⁰	90⁰	95⁰
44 Proc.	1,042	1,063	1,085	1,108	1,132	1,160	1,192	1,225	1,263	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46 „	1,042	1,062	1,084	1,107	1,131	1,157	1,188	1,218	1,256	1,303	1,356	1,427	—	—	—	—	—	—
48 „	1,042	1,062	1,083	1,105	1,129	1,155	1,185	1,212	1,249	1,292	1,341	1,397	1,478	1,542	—	—	—	—
50 „	1,041	1,061	1,082	1,104	1,128	1,152	1,180	1,207	1,241	1,281	1,327	1,377	1,452	1,509	1,589	1,756	1,911	—
52 „	1,041	1,060	1,081	1,103	1,125	1,150	1,177	1,202	1,234	1,270	1,313	1,359	1,429	1,478	1,562	1,662	1,830	2,014
54 „	1,040	1,060	1,080	1,102	1,122	1,147	1,175	1,198	1,227	1,260	1,301	1,343	1,408	1,449	1,526	1,625	1,752	1,904
56 „	1,040	1,059	1,079	1,100	1,121	1,144	1,169	1,194	1,222	1,252	1,290	1,328	1,388	1,423	1,490	1,589	1,684	1,813
58 „	1,039	1,059	1,078	1,099	1,120	1,142	1,166	1,190	1,215	1,244	1,279	1,313	1,369	1,400	1,456	1,534	1,625	1,734
60 „	1,039	1,058	1,077	1,098	1,119	1,140	1,163	1,186	1,209	1,237	1,269	1,299	1,352	1,363	1,428	1,495	1,575	1,668
62 „	1,038	1,058	1,077	1,097	1,118	1,138	1,160	1,182	1,204	1,230	1,261	1,289	1,335	1,357	1,402	1,462	1,532	1,613
64 „	1,038	1,057	1,076	1,096	1,117	1,136	1,158	1,178	1,200	1,224	1,253	1,279	1,322	1,337	1,379	1,431	1,493	1,562
66 „	1,038	1,057	1,076	1,095	1,116	1,1[illegible]5	1,156	1,175	1,197	1,219	1,246	1,271	1,311	1,324	1,362	1,408	1,464	1,522
68 „	1,038	1,056	1,075	1,095	1,114	1,134	1,157	1,173	1,194	1,215	1,239	1,263	1,302	1,316	1,347	1,388	1,437	1,488
70 „	1,038	1,056	1,075	1,094	1,114	1,133	1,155	1,172	1,192	1,212	1,235	1,258	1,293	1,308	1,338	1,366	1,412	1,456
72 „	1,038	1,056	1,074	1,094	1,113	1,132	1,153	1,171	1,191	1,210	1,232	1,254	1,289	1,302	1,330	1,344	1,391	1,429
74 „	1,037	1,056	1,074	1,093	1,112	1,131	1,152	1,170	1,190	1,209	1,229	1,251	1,284	1,296	1,321	1,340	1,374	1,407
76 „	1,037	1,055	1,074	1,093	1,111	1,131	1,151	1,169	1,189	1,208	1,227	1,248	1,280	1,291	1,313	1,337	1,362	1,388
78 „	1,037	1,055	1,074	1,092	1,111	1,130	1,150	1,168	1,188	1,207	1,226	1,246	1,277	1,287	1,307	1,330	1,352	1,376
80 „	1,037	1,055	1,073	1,092	1,110	1,130	1,149	1,167	1,187	1,206	1,225	1,245	1,275	1,284	1,303	1,324	1,345	1,367
82 „	1,037	1,055	1,073	1,091	1,110	1,129	1,149	1,166	1,186	1,205	1,224	1,244	1,274	1,282	1,300	1,318	1,339	1,359

ein Druckunterschied von 1 mm durch ein Sinken des Punktes X im Betrage von 20 mm angezeigt werden. Der Maßstab ist so eingetheilt, daß er den in Millimetern Wasser ausgedrückten Druck anzeigt.

Sehr zweckmäßig ist auch das Anemometer von A. König (geliefert von Dr. H. Geißler's Nachfolger, Franz Müller in Bonn), welches auf demselben Princip wie das Seger'sche beruht, aber noch handlicher ist, indem die communicirenden Röhren concentrisch angebracht sind; Abbildung und Beschreibung in des Verfassers Taschenbuch für Sodafabrikation, 2. Aufl. (1892), S. 106.

Berechnung des Volumens von Kammergasen auf höhere Temperatur und Feuchtigkeit bei verschiedener Stärke der Säure.

Bei allen die Kammergase betreffenden Berechnungen muß man nicht nur die Unterschiede zwischen der herrschenden Temperatur und Druck gegenüber 0° und 760 mm, sondern auch den Feuchtigkeitszustand der Kammeratmosphäre berücksichtigen. Augenscheinlich ist es unthunlich, dies nach der Annahme zu thun, daß die Wasserdampfspannung in der Kammer dieselbe wie unter gewöhnlichen Bedingungen ist; die Gegenwart der Schwefelsäure, nicht nur am Boden, sondern überall in Nebelform verbreitet, verändert die Spannung je nach der verschiedenen Concentration der Säure. Mittelst der auf S. 122 und 123 gegebenen Tabellen von Regnault und Sorel könnte man die Berechnungen in richtiger Weise ausführen; aber es ist bequemer, sich der auf S. 407 wiedergegebenen von Sorel berechneten Tabelle zu bedienen, welche unmittelbar das von einem Cubikmeter Luft, angenommen zu 0° und 760 mm Druck, eingenommene Volumen angiebt, nachdem dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure von verschiedener Temperatur und Stärke, aber ohne Aenderung des Druckes ins Gleichgewicht gebracht worden ist. Die Tabelle zeigt also den Einfluß der Temperaturerhöhung, gleichzeitig mit dem der Wasserdampfspannung bei der betreffenden Temperatur in Gegenwart von Schwefelsäure verschiedener Concentrationsgrade. Auf Abweichungen des Druckes von 760 mm ist dabei keine Rücksicht genommen; man kann diese durch Multiplication des in der Tabelle gefundenen Werthes mit $\frac{760}{h}$ in Rechnung ziehen, wobei h den Barometerstand in Millimetern bedeutet.

Siebentes Capitel.

Der Betrieb der Bleikammern.

Inbetriebsetzung der Kammern.

Um ein Kammersystem in Betrieb zu setzen, muß zunächst der Boden der Kammern mit Flüssigkeit bedeckt sein. Unbedingt nothwendig ist dies bei allen den Kammern mit „Schiff“, bei welchen die Seitenwände nicht mit dem Boden verlöthet sind, sondern in dessen Aufstand lose hineinhängen, da hier ein hydraulischer Verschluß erforderlich ist, um die Gase innerhalb der Kammer zurückzuhalten. Man braucht aber nur so viel Flüssigkeit, daß die Seitenwände eben eintauchen; denn da beim Warmwerden der Kammer sich das Blei doch ausdehnt, und da zweitens die Flüssigkeit am Boden durch Condensation fortwährend zunimmt, so wird der hydraulische Verschluß immer besser. Freilich wird man, aus später zu entwickelnden Gründen, es vorziehen, schon von vornherein die Säureschicht am Boden so tief zu machen, als es die zur Disposition stehende Säure erlauben will. Nur im alleräußersten Nothfalle sollte man Wasser zum Verschluß des Kammerbodens nehmen, und lieber mit ziemlichen Kosten Säure von anderen Fabriken ankaufen, um nur dieses zu vermeiden. Das Richtige, wenn man es thun kann, ist es, die Bodensäure gleich von vornherein etwa 45° B. (45° D.) stark zu nehmen. Kann man dies nicht, so muß man wenigstens dieser Stärke so nahe zu kommen suchen, wie möglich. Der Grund, warum man es so sehr scheut, einen Kammerproceß mit Wasser oder sehr schwacher Säure anzufangen, ist der, daß in diesem Falle die dampfförmig in die Kammer tretende Salpetersäure sich in der Bodenflüssigkeit auflöst und nun das Blei rasch angreift. Ja selbst wenn alle Salpetersäure schon durch schweflige Säure zersetzt wäre, so würde doch die Gegenwart von Wasser oder sehr verdünnter Säure auf dem Kammerboden die Bildung von Salpetersäure aus den niedrigeren Stickstoffoxyden (N_2O_4, N_2O_3 und NO) neu hervorrufen und andererseits zur Entstehung von Stickoxydul führen; auf beiden Wegen würde viel Salpeter verloren gehen und der Kammerproceß ganz unregelmäßig werden. Abgesehen von alledem führt ein Beginnen des Kammerprocesses mit Wasser statt Säure dahin, daß man anfangs große Verluste erleidet, weil der Schwefelsäurebildungsproceß nur dann gut von statten geht, wenn am Boden der Kammer sich eine reichliche Quantität von ziemlich starker Säure befindet, was später noch näher besprochen werden soll. Eher als eine Kammer mit Wasser zu beschicken, ist es noch besser, im Falle ihre Seiten an den Boden angelöthet sind, sie ohne alle Flüssigkeit in Gang zu setzen, obwohl

man eine Schicht von etwa 10 cm Säure auf dem Boden auch solcher geschlossener Kammern vorzieht.

Angenommen, man habe die Kammer mit Säure wie oben angegeben beschickt, und die Schwefelöfen resp. Kiesöfen so weit angewärmt, daß sie ihrerseits mit Schwefel oder Pyrit beschickt werden können, so stellt man die Verbindung zwischen ihnen und den Kammern her und läßt die Röstgase in die letzteren eintreten. Man giebt natürlich hinreichenden Zug, und läßt auch sofort Salpetersäure zutreten; dagegen giebt man anfangs keinen Wasserdampf, um die Bodensäure nicht zu verdünnen. Die Salpetersäure wird natürlich in derselben Weise wie im späteren Processe zugeführt, also entweder in gasförmiger oder flüssiger Form, und zwar giebt man davon anfänglich sehr viel mehr, drei- oder viermal mehr, als man später nöthig hat, da man ja in den Kammern erst einen Vorrath von Salpetergas anhäufen muß, welcher später nur in dem Maße erneuert zu werden braucht, wie Verluste eintreten. Man kann dabei die flüssige Salpetersäure viel schneller als die gasförmige einführen, da man bei der letzteren an die Menge gebunden ist, die durch die Hitze der Röstgase in dem Salpeterofen verdampft werden kann; aber man darf die Schnelligkeit der Einführung auch bei der flüssigen Salpetersäure nicht übertreiben, weil man sie sonst nicht genügend vergasen kann und sie noch theilweise flüssig am Boden anlangt. Man wird mit etwa 12 bis 15 Theilen Salpeter (oder entsprechend Salpetersäure) auf 100 Schwefel anfangen, und dies fortsetzen, bis man in der letzten Kammer deutliche Gelbfärbung bemerkt; dann geht man allmälig herunter, bis man bei dem richtigen Verhältnisse ankommt.

Mac Culloch berichtet (Chem News 27, p. 136), daß er seine Kammern in der Art in Gang setzt, daß er Dampf und Salpetergase aus der Kochtrommel (siehe später) fünf oder sechs Stunden einleite, ehe er die Gase aus den Kiesbrennern zulasse, und daß dann sofort die Kammer anfange, gut zu arbeiten und einmal schon in 12 Stunden Säure von 1,65 an den Tropfröhren gezeigt habe. Dies mag wohl so sein, aber Mac Culloch hat, um etwas Zeit und vielleicht auch etwas Salpeter zu sparen, der Dauer seiner neuen Kammern gewiß von vornherein einen großen Stoß gegeben, indem er ihnen fünf oder sechs Stunden nur Dampf und Salpetergas gab, wobei eine Menge Salpetersäure sich condensiren mußte, und was er ferner an den Tropfröhren gewinnt, das verliert er wieder durch die vorgängige Verdünnung der Bodensäure. Sein Verfahren wird denn auch von seinen Collegen durchaus nicht gebilligt.

Sobald man durch die Tropfröhren oder Probestöpsel sich davon überzeugt, daß sich schon Schwefelsäure in der Kammer bildet, giebt man Wasserdampf (gewöhnlich am zweiten Tage), aber anfangs mit ganz besonderer Vorsicht. Dann sind alle Factoren der Schwefelsäurebildung im Gange und es gelten nun alle die Regeln, wie für den gewöhnlichen Betrieb. Wenn Alles in Ordnung ist und man reichlich Salpeter aufwendet (der bei Anwendung eines Gay-Lussacthurmes gar nicht verloren geht), so kann eine Kammer schon am vierten, selbst am dritten Tage nach ihrer Ingangsetzung in ganz regelmäßigem Gange sein.

Wir wollen gleich hier den entgegengesetzten Fall behandeln, daß der Betrieb eines Kammersystemes behufs Reparaturen u. dergl. unter-

brochen werden muß. Es kommt vor, daß dies nur einen oder zwei Tage dauern soll, worauf natürlich der regelmäßige Gang so schnell wie möglich und ohne zu großen Verlust an Salpeter wieder eintreten soll. Wenn man die nöthigen Vorsichtsmaßregeln außer Acht läßt, so kann hierbei so viel Salpetersäure erzeugt werden, daß das Kammerblei sehr leidet. Wir verfahren daher wie folgt. Zuerst stellt man die Beschickung der Pyritöfen ein, indem man gleichzeitig alle Oeffnungen derselben dicht verschließt. Hierauf wird die Zufuhr von Salpetersäure abgestellt, der Dampf aber noch einströmen gelassen, so lange das Gas in der letzten Kammer noch irgend welchen Druck nach außen zeigt. Wenn dies aufgehört hat und im Gegentheil etwas Saugung eintritt, so schließt man das Ausgangsregister und läßt an irgend welchem Wasserverschluß, Mannloch und dergl. Luft eintreten, damit die Kammerwände nicht durch den äußeren Luftdruck einwärts gedrückt werden. Selbst jetzt wird noch viel Säure gebildet, wie die Tropftische zeigen; wenn die Tropfsäure auf 48° B. (50° D.) sinkt, sollte man den Dampf abstellen, und wenn gar keine Tropfsäure mehr kommt, alle Oeffnungen verschließen. Wenn innerhalb dreier Tage nach der Abstellung die Pyritöfen wieder in Gang kommen sollen, so braucht man nur tüchtig Salpetersäure aufzugeben, um die Kammern wieder in Ordnung zu bringen; die Regulirung des Dampfes muß aber mit derselben Sorgfalt geschehen, als wenn man ein Kammersystem neu in Betrieb setzt.

Zufuhr von Luft (Zug).

Das Ziel eines regelmäßigen Kammerganges ist selbstredend folgendes: aus der gegebenen Menge Schwefel (Pyrit ꝛc.) die größtmögliche Menge Schwefelsäure zu erzeugen, und zwar mit dem kleinstmöglichen Aufwande an Salpeter. Man kann auch gleich hinzusetzen, als weniger maßgebend aber immerhin wichtig: Die Kammersäure schon an sich so stark zu machen, als es mit den ersten beiden angeführten Bedingungen und mit Schonung der Bleikammern vereinbar ist. Um nun obiges Ziel zu erreichen, muß die Aufmerksamkeit des Betriebsführers auf eine große Anzahl von Punkten gerichtet sein. Einige davon sind schon früher ausführlich besprochen worden und sollen hier nur noch kurz erwähnt werden; die anderen bedürfen ausführlicherer Besprechung.

Vollständiges Verbrennen des schwefelhaltigen Materials. Bei Rohschwefel ist dies fast selbstredend; bei Pyrit ist es um so schwieriger. Siehe darüber oben S. 212 ff., 224, 231, 236 ꝛc.

Richtige Zusammensetzung der Röstgase. Auch darüber ist oben im fünften Capitel das Nöthige gesagt worden, und soll nur soviel hier wiederholt werden, daß bei Schwefel oder gutem Pyrit die richtige Zusammensetzung der Röstgase so gut wie ganz von richtiger Regulirung des Zuges abhängig ist; auf S. 279, 285 ꝛc. ist dieses näher erörtert worden. Es ist auf S. 219 ff. schon erwähnt, wie man, abgesehen von der chemischen Analyse der Röstgase, schon aus praktischen Anzeichen in den Kiesöfen beurtheilen kann, ob der Zug gerade richtig ist. Aber auch bei den Kammern selbst muß man darauf achten, und kann sich oberflächlich schon durch Oeffnen der Glocken über den kleinen Mannlöchern

oder der Thonstöpsel stets davon überzeugen, wie es in ihnen mit dem Zuge steht; weit vorzuziehen sind natürlich wirkliche Zugmesser, S. 395 ff. Im Allgemeinen kann man folgende Regeln als ungefähre Anleitung aufstellen:

Bei einem Dreikammersysteme soll in der ersten Kammer Pressung nach außen herrschen, also das Gas beim Oeffnen eines Stöpsels &c. mit Gewalt herausströmen. In der mittleren Kammer sollen die Gase mit der äußeren Luft ziemlich im Gleichgewicht stehen; doch soll immer noch eher etwas Druck nach außen stattfinden, keinesfalls Saugung nach innen. In der letzten Kammer endlich darf schon eine, aber nur ganz schwache Saugung nach innen stattfinden, und erst hinter derselben, in dem Abzugsrohre, aber vor dem Zugregulator, muß die Saugung schon ganz deutlich sein; jedoch lassen manche (sehr gut arbeitende) Fabriken selbst die letzte Kammer noch mit Druck gehen und geben erst hinter dem Gay-Lussacthurm Saugung. Knapp braucht den treffenden Vergleich, daß das Kammersystem einem von einem Fluß durchströmten See gleicht; die Geschwindigkeit der Strömung, wie sie an der Mündung herrscht, verliert sich im Inneren des weiten Beckens bis zum nicht mehr Wahrnehmbaren, tritt aber beim Ausfluß in dem engen Abzugsrohre wieder in der ursprünglichen Stärke auf. Nach Payen's Précis de chim. industr. 1877, **1**, 318 beträgt die Geschwindigkeit der Gase in der Kammer nur 0,20 bis 0,25 m pro Minute.

Im Allgemeinen kann man behaupten: der Zug in dem Systeme muß genügend sein, um richtigen Gang der Oefen und richtige Zusammensetzung der Gase zu erlangen, aber nicht höher. In England wurde dies früher fast überall nur nach praktischen Anzeichen, in Deutschland dagegen ebenso allgemein (jetzt auch in England) an der Hand der Gasanalyse beurtheilt, und man kann deshalb das oben Gesagte in die viel präcisere Formel fassen: man arbeitet mit so viel Zug, daß man sich in den Röstgasen von Schwefel einem Gehalte von 11 Procent, in denen von Pyrit einem solchen von $8^1/_2$ Proc. schwefliger Säure so weit annähert, als es die Verhältnisse gestatten, und daß man in den am Ende des Systemes entweichenden Gasen noch mindestens fünf, besser aber sechs Procent Sauerstoff vorfindet.

Zu viel Luftzug verursacht bei Schwefel Sublimation desselben, bei Pyrit ebenfalls zu heftigen Verbrennungsproceß und damit Schlackenbildung; bei sehr hohem Grade aber Abkühlung durch den inneren Luftüberschuß; ferner arme Röstgase, schlechte Verwerthung des Kammerraumes, Einsaugen von Luft durch alle Ritzen in die Kammern, Wegführen von unverwertheter schwefliger Säure und von Stickstoffverbindungen.

Zu wenig Luftzug verursacht bei Pyrit Heißwerden der Oefen, Bildung von Schlacken oder Sauen, unvollständiges Abbrennen der Kiese, dadurch auch wieder arme Röstgase; Ausblasen der Oefen, Röhren und Kammern aus allen Ritzen, namentlich aber, wenn irgend welche Arbeitsthür geöffnet wird; ungenügende Oxydation der schwefligen Säure in der Kammer; Entweichen von Stickoxydgas, weil der Sauerstoff zur Bildung absorbirbarer Stickstoffverbindungen fehlt.

Beide geben als Folge obiger Erscheinungen: schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure, großen Verbrauch von Salpeter, Entweichen von schwefliger Säure

in die Luft. Daß also die genaueste Regulirung des Zuges von ganz eminenter Wichtigkeit ist, bedarf keines weiteren Beweises.

Bei armen Erzen und solchen, deren Schwefelgehalt nicht leicht auszutreiben ist; ferner auch bei solchen Constructionen von Kiesöfen, welche eine Menge von falscher Luft einströmen lassen (z. B. die alten belgischen), gelangt immer zu viel Luft in die Kammern, und wie sehr das Ausbringen darunter leidet, zeigt für den ersten Fall die Angabe von Knocke (Wagner's Jahresber. 5, S. 148, 1859), wonach zu Oker aus 50procentigem Kies nur nicht ganz 100 (statt 300) 66grädige Schwefelsäure auf 100 Schwefel erhalten wurden; für den zweiten Fall die von der belgischen Untersuchungscommission gefundenen Ausbringen in den vier dortigen Fabriken von 242, 237, 259 und 238 Theilen Monohydrats statt 306; freilich war in den Austrittsgasen 0,38 bis 1,26 Procent schweflige Säure nachzuweisen und sie enthielten von 11,7 bis 17,4, im Durchschnitt 15,3 Procent freien Sauerstoff.

Die Regulirung des Zuges findet hauptsächlich, zuweilen sogar ausschließlich, am Austrittsende statt, mittelst der S. 391 ff. beschriebenen Einrichtungen. Man kann sich dafür nicht allein auf die Regulirung an den Aschenfällen der Pyritöfen verlassen, da diese dem Zustande jedes einzelnen Ofens angepaßt werden muß. Man darf auch nicht übersehen, daß das Gasrohr zwischen den Oefen und dem Gloverthurm theilweise durch Flugstaub verstopft sein kann. In diesem Falle wird der Zug bei den Oefen schlecht sein, wird aber kaum besser werden, wenn man auch das Austrittsregister am Ende des Systemes so weit als möglich öffnet; dies wird nur bewirken, daß durch den kleinsten Ritz Luft in die Kammern eingesaugt wird und den Proceß stört. Man kann dies nicht verkennen, wenn der Proceß durch Untersuchung der Röst- und Austrittsgase regelmäßig controlirt wird; wenn das Austrittsgas genug oder mehr als genug Sauerstoff enthält, während das Röstgas herausbläst, so muß dazwischen irgend welche Verstopfung sein, deren Ort man mit Hülfe der Wasserverschlüsse, Thonpfropfen oder noch besser durch Druckmesser (Anemometer, vergl. S. 395 ff.) leicht ermitteln kann. Im Gegentheil, wie wir früher gesehen haben, ziehen manche tüchtige Fabrikanten vor, so zu arbeiten, daß immer reichlicher Zug aus den Kiesöfen in die erste Kammer stattfindet, indem sie die Oefen so tief wie möglich stellen und einen großen und lose ausgesetzten Gloverthurm anwenden; die Oefen blasen dann nie aus, und doch können die Kammern bis zum Ende, also bis vor dem Gay-Lussac, mit Druck nach außen, statt Saugung nach innen gehalten werden. Aber die lose Füllung wird den Nachtheil haben, daß die Denitrirung im Gloverthurm kaum vollständig sein wird. Man kann dies durch folgenden Ausweg vermeiden, der in besonderen Fällen sehr nützlich sein kann. Der Gloverthurm wird so dicht wie nöthig gefüllt, um ein wirksamer Denitrirungs- und Concentrationsapparat zu bleiben. Von ihm läßt man die Gase in einem weiten Rohre noch 2 bis 3 m in die Höhe steigen und führt sie dann, mit Vermeidung von scharfen Krümmungen, abwärts in die Decke der ersten Kammer ein. Auf diese Art entsteht ein Gasheber, da das Gas in dem absteigenden Theile kälter und daher schwerer als in dem aufsteigenden ist (in schlimmen Fällen könnte man die Abkühlung im Sommer noch durch Berieselung mit Wasser verstärken); dies wird

das Gas aus dem Thurm ansaugen und somit den Pyritöfen mehr Zug geben, ohne doch auch am anderen Ende des Systemes einen dort schädlichen Zug auszuüben. Man kann dann ganz gut in der letzten Kammer noch mit Druck arbeiten, und erst hinter dem Gay-Lussacthurme eine Saugung eintreten lassen.

Ausnahmsweise läßt man auch hinter den Oefen noch Luft ein, meist vermittelst eines Injectors, welcher in der ersten Kammer angebracht ist und der mit dem Dampfe zugleich etwas Luft einführt (S. 390). Dies geschieht, wo die Röstgase allzu stark sind, besonders da, wo man die erste Luftzufuhr absichtlich niedrig hält, um heißere Gase zu erhalten, z. B. bei H. Glover's Schwefelofen (S. 184), in welchem die Säure durch die Wärme der Röstgase concentrirt wird.

Manche Betriebsleiter behaupten, daß man den Zug am Ende des Kammersystems nur ein- für allemal zu reguliren brauche, da die atmosphärischen Bedingungen niemals so große Schwankungen zeigten, daß dies den Kammerbetrieb stören könne. Aber diese Meinung ist entschieden falsch. In den meisten Theilen von Europa erstrecken sich die Temperaturschwankungen zwischen äußerster Sommerhitze und Winterkälte auf 40° und darüber. Dies bedeutet, daß für je 1000 cbm Luft, welche in der kältesten Jahreszeit eintreten, in der heißesten Zeit 1150 cbm eingeführt werden müssen, vorausgesetzt, daß der Barometerdruck sich nicht geändert habe. Aber auch dieser kann um 30 mm und darüber schwanken, so daß z. B. 1000 cbm bei 760 mm Druck dasselbe Gewicht Luft wie 1041 cbm bei 730 mm bedeuten. Nimmt man beides zusammen (und sehr häufig kommen gerade niedrige Temperaturen mit hohem Barometerstande und hohe Temperaturen mit niedrigem Luftdruck vor), so können 1000 cbm Luft im Winter gleichwerthig mit 1200 cbm im Sommer sein. Es liegt auf der Hand, daß so große Schwankungen, und selbst viel kleinere, wie sie von einem Tage zum anderen eintreten können, durch entsprechende Regulirung der Austrittsöffnung ausgeglichen werden müssen. Auch darf man nicht übersehen, daß der Winddruck die durch eine gegebene Oeffnung austretende Gasmenge sehr stark beeinflußt, und dieser Umstand hat zuweilen einen sehr starken Einfluß auf den Zug, selbst wenn das Kiesofengebäude gebührendermaßen gegen die unmittelbare Wirkung von Windstößen auf die Aschenfälle geschützt ist.

Zufuhr von Wasser (Dampf).

Die Regulirung des Wasserdampfes gehört zu den wichtigsten Theilen der Kammerbetriebsleitung und sollte stets in den Händen des verantwortlichen Betriebsleiters selbst sein. Eine der ersten Bedingungen, um ihm seine Aufgabe zu erleichtern, ist die, daß der Dampfdruck im Dampfkessel so gleichmäßig wie möglich bleibt, was selbstverständlich durch Registrirmanometer oder selbstthätige Dampfregulatoren am besten erreicht wird (S. 380 und 381). Zwei- oder dreimal täglich muß die Runde um die Kammern gemacht werden; in manchen Fabriken geschieht dies sogar alle zwei Stunden. Es ist ein Vortheil des Wasserzerstäubungssystems (S. 384 ff.), daß in der Menge des Wassers hierbei keine

Schwankungen eintreten; freilich können dann andere Schwierigkeiten auftreten (S. 386).

Man muß sich erinnern, daß der Gloverthurm die erste Kammer eines Systems mit einem erheblichen Theile des für sie erforderlichen Wasserdampfes versieht. Daher muß man dieser Kammer viel weniger Dampf oder Wasserstaub als bei Abwesenheit eines Gloverthurmes zuführen, und die Stelle, wo die Ausströmungen angebracht werden, wird dadurch gleichfalls beeinflußt (S. 381 u. 382).

Ein ungefähres Kennzeichen dafür, ob zu wenig oder zu viel Dampf in der Kammer ist, wird zuweilen in dem Aussehen der auf oder neben den Kammern angebrachten Glasglocken (S. 361 bis 363) gesucht. Wenn diese einen dicken Ueberzug von Kammerkrystallen haben, die man als solche sofort daran erkennt, daß sie bei Befeuchtung grün werden, so ist augenscheinlich zu wenig Dampf vorhanden. Wenn aber die Glasglocken von Feuchtigkeit tropfen, so ist zu viel Dampf in der Kammer. Das darf natürlich immer nur mit den anderen Anzeichen combinirt werden.

Das Hauptkennzeichen für die Zulassung von Dampf oder Wasser ist die Stärke der in der Kammer fabricirten Säure, sowie sie in den Tropftischen (S. 359 und 360) und in der Bodensäure bemerkt wird. Diese beiden stimmen nie überein; die Tropfsäure ist manchmal stärker, manchmal schwächer als die Bodensäure (vergl. S. 418). In langen Kammern besteht ein bedeutender Unterschied zwischen dem vorderen und dem hinteren Theile; solche Kammern müssen mit zwei oder mehr Tropftischen versehen sein (S. 361).

Bedeutende Meinungsverschiedenheiten bestehen nun allerdings darüber, welches die beste Stärke der Säure für richtigen Kammerbetrieb ist, d. h. für das beste Ausbringen, die größte Production in einem gegebenen Kammerraume und den kleinsten Verbrauch an Salpeter. Im Allgemeinen steht es fest, daß in der großen Mehrzahl der englischen Fabriken die Kammersäure viel stärker als in den meisten continentalen Fabriken gehalten wird. Die ersteren halten die Säure in der Hauptkammer meist auf 54 bis 57° B. (60 bis 65° D.) und die Tropfsäure 2 bis 3° höher, während man auf dem Continent die Kammersäure 50 bis 51° B. (53 bis 54,5° D.) oder höchstens 53° B. (58° D.) macht (in Frankreich meist 52° B. = 56° D.). In Amerika findet man meist 52° B. = 56° D., ganz ausnahmsweise bis 55° B. (61.5° D.).

Es ist kaum nöthig, zu bemerken, daß sowohl die englischen wie die continentalen Fabrikanten fest glauben, daß sie im Rechte seien, die Ersteren mit ihrer stärkeren, die Letzteren mit ihrer schwächeren Säure. Beide behaupten, daß nach ihrem, und nur nach ihrem Verfahren die besten Ergebnisse erzielt werden. Es ist schwer, wenn nicht geradezu unmöglich, diese Frage durch Vergleichung der von den verschiedenen Fabriken über die Stärke der Säure, das Ausbringen, den Salpeterverbrauch, den Kammerraum u. s. w. gemachten Angaben zu entscheiden. Diese Schwierigkeit entsteht durch die Complication der Bedingungen, welche einander wieder weiter beeinflussen, und durch die häufige Ungenauigkeit und Unvollständigkeit der erhältlichen Zahlen. Wenn ich daher meine Meinung über diese Frage ausspreche (welche von der in der ersten Auflage, S. 327 gegebenen abweicht), so muß ich dies mit allem Vorbehalt thun.

Alle Theorien des Bleikammerprocesses deuten darauf, daß es vortheilhafter sein muß, schwächere als stärkere Säure zu machen. Hurter (Dynamische Theorie, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 10) kommt zu dem Schlusse, daß der Kammerraum umgekehrt proportional der Menge der anwesenden Stickstoffoxyde und derjenigen des in Gasform vorhandenen Wassers ist; in anderen Worten, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Menge der in einem gegebenen Kammerraume erzeugten Säure größer ist, wenn man schwache als wenn man starke Säure macht. Freilich ist das von ihm a. a. O. dafür gelieferte Beweismaterial aus wirklichen Betriebsresultaten sehr dürftig und für sich ganz gewiß nicht entscheidend; dies ließ sich nicht vermeiden, da für seinen Zweck nur solche Fabriken hineinbezogen werden konnten, welche nicht mit Glover- und Gay-Lussacthürmen versehen waren. Jedenfalls kann man aber aus dem gelieferten Material nicht zu dem entgegengesetzten Schlusse kommen.

Die von dem Verfasser aufgestellte Theorie, sowie die sehr ähnliche von Sorel (vergl. neuntes Capitel) führen ebenfalls dahin, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Schwefelsäurebildung durch einen größeren Betrag von Wasser bis zu dem Punkte befördert wird, wo ein Ueberschuß des Wassers andere, schädliche, Reactionen hervorrufen muß.

Ein anderer in Betracht zu ziehender Punkt ist der, daß es in der Praxis unmöglich ist, einen gewissen Verlust an Salpeter in Form von in der Kammersäure aufgelöster Nitrosylschwefelsäure zu vermeiden, daß aber die Tendenz der Kammersäure, Salpeter in dieser Form zurückzuhalten, mit ihrer Concentration schnell zunimmt. Die Theorie verlangt daher auch aus diesem Grunde, daß die Kammersäure schwächer gehalten werde. Wie es sich damit in der Praxis verhält, könnte man nur durch Zusammenstellung einer großen Anzahl von zuverlässigen Daten nachweisen, was noch Obigem seine großen Schwierigkeiten hat. Es ist eine Thatsache, daß zuweilen „blasse“ Kammern die Folge eines Mangels an Dampf, d. h. einer zu großen Concentration der Säure sind, und daß man diesem Uebelstande durch weiteres Oeffnen der Dampfhähne abhelfen kann, was sofort eine Röthung der Kammeratmosphäre hervorruft.

Die Praxis der meisten continentalen Fabriken, einschließlich solcher deutscher und österreichischer Fabriken, in denen die verschiedenen Fabrikationsprocesse im Laboratorium mit größter Sorgfalt verfolgt werden und welche nach allgemeiner Annahme am vollkommensten arbeiten, steht mit den eben angeführten Theorien in Uebereinstimmung und kommt darauf hinaus, daß in der Hauptkammer, aus welcher die Säure für den Verbrauch oder Verkauf abgelassen wird, die Säure nicht über 52° B. (56° D.), besser aber nur auf 50 bis 51° B. (53 bis 54,5° D.) gehalten wird. Auf diesem Wege wird das Maximalausbringen und der Minimalverbrauch von Salpeter erreicht.

Der gewöhnliche und in der That der einzige vernünftige Beweggrund der englischen Fabrikanten dafür, ihre Kammersäure so viel stärker zu machen, ist natürlich der, daß sie dadurch die Kosten und Mühe der Concentration der Schwefelsäure für Verkauf und Verbrauch ersparen. Aber in den meisten Fällen kommt hierauf nichts an. Für die Superphosphat-Fabrikation, welche eine ungeheure Menge Schwefelsäure verbraucht und viele Säurefabriken ausschließ-

lich beschäftigt, ist 51° B. vollkommen stark genug. Für die Fabrikation von Sulfat, für den Verkauf und die Darstellung von 66 grädiger Säure wird allerdings höhere Concentration erfordert. Aber in jeder mit Gloverthürmen versehenen, das heißt in jeder überhaupt richtig ausgestatteten Fabrik, wie sie die große Mehrzahl bilden, besteht keinerlei Schwierigkeit, alle Säure ganz kostenlos auf 60° B. (71° D.) zu bringen, selbst wenn man von Kammersäure von 51° B. (54,5° D.) ausgeht, und dasselbe Ziel kann man auch ohne Gloverthürme, behufs weiterer Concentration in Platinkesseln, durch Benutzung der verlorenen Hitze der Pyritöfen erreichen.

Vor längerer Zeit schlug P. W. Hofmann (Berl. Ber. 3, 5) auf Grund der (irrigen) Annahme, daß schweflige Säure in Berührung mit Salpetersäure und Schwefelsäure von 1,5 specif. Gew. viel Stickoxyd erzeuge, vor, den Dampf in der ersten Kammer, d. h. bei seinem System einer Vorkammer von nur 100 cbm Inhalt, so weit zu vermindern, daß sich darin Säure von 1,7 specif. Gew. bildet; die hierbei viel Salpeter aufnehmende Säure läßt man in die darauf folgende große Kammer laufen, wo sie sich verdünnt und ihren Salpeter abgiebt. Nach seiner Angabe hätte er durch dieses Verfahren 1 Theil Salpeter auf 100 Theile Schwefel erspart; aber die Angaben über seinen früheren Salpeterverbrauch und das Ausbringen an Säure fehlen, und da außerdem sein Kammersystem nicht mit Gay-Lussac- und Gloverthürmen versehen war, so läßt sich auf obige Ersparniß kein Schluß über die Nützlichkeit seines Vorschlages bauen, über welche in dem 21. Bande der Chemical News (p. 132, 164, 189, 200, 224) eine lebhafte Erörterung stattgefunden hat. Man übersah dabei fast ganz, daß Hofmann's kleine Vorkammer von 100 cbm Inhalt sehr wenig mit einer gewöhnlichen englischen ersten Kammer von mehr als der zehnfachen Größe gemein hat. Abgesehen von allen anderen Gründen würde die bei Hofmann's Verfahren unvermeidlich eintretende weit stärkere Abnutzung der Kammer im Falle einer kleinen Vorkammer weit weniger Bedeutung, als bei einer großen Kammer haben. Aber aus den oben angegebenen Gründen erscheint Hofmann's Verfahren im Princip unrichtig, und hat auch bei praktischen Versuchen keinen nachhaltigen Erfolg gehabt.

In England hat man ganz neuerdings (seit 1889), jedenfalls ohne jede Beziehung auf Hofmann's im Jahre 1867 gemachten Vorschlag, in einigen Fabriken in Lancashire angefangen, in der ersten Kammer die Säure bis zu 59,5° B. (70° D.) stark zu machen. Selbstredend darf man diese Säure, bei ihrem starken Salpetergehalte, nie direct verwenden, sondern muß sie sämmtlich durch den Gloverthurm gehen lassen; da sie aber hier zu stark und zu unvollkommen denitrirt werden würde, so muß man zugleich etwas Wasser durch den Thurm laufen lassen. In einer der von mir besuchten Fabriken gab man an, daß man mit dem gewiß niedrigen Kammerraume von 1,06 cbm pro Kilogramm Schwefel das ausgezeichnete Ausbringen von 2075 kg 96 proc. Sulfats auf 1000 kg Pyrit, bei dem sehr geringen Verbrauch von 6,7 kg Salpeter auf 1000 kg Pyrit erreiche. Man schrieb dieses günstige Resultat in erster Linie den dort außergewöhnlich großen Gay-Lussacthürmen, zweitens aber dem oben erwähnten Verfahren zu, durch welches eine ungewöhnlich große Menge Salpeter in den Blei-

kammern in Circulation erhalten wird. Es wurde nicht in Abrede gestellt, daß dabei die Kammern mehr Abnutzung erlitten; man meinte aber, daß dies durch die sonstigen Vortheile mehr als aufgewogen würde.

Zu der Zeit, als ich jene und einige nach demselben Verfahren geleitete Nachbarfabriken besuchte, war keinesfalls schon genügend Zeit verstrichen, um ein unwidersprechliches Ergebniß über das Ausbringen und den Salpeterverbrauch zu erlangen. Jedermann weiß, daß hierzu viele Monate gehören, um darin sicher zu gehen und zufällige Gewinne oder Verluste zu vermeiden. Aber selbst angenommen, daß die erwähnten Betriebsresultate auf die Länge fortdauern sollten, so bin ich doch der Meinung, daß man dieselben mehr auf Rechnung der kolossalen Gay Lussacthürme (4,3 m Weite und 18 m Höhe) als darauf setzen solle, daß die Kammersäure bis zu der bedenklichen Concentration = 59,5° B. (70° D.) getrieben wird. Die große, in der Bodensäure aufgelöste Menge von Salpeter kann zur Oxydation der schwefligen Säure jedenfalls nur wenig beitragen; ihre Arbeit kann nur beim Hinunterlaufen im Gloverthurme verrichtet werden. Aber ganz derselbe Zweck läßt sich doch bei schwächerer Kammersäure dadurch erreichen, daß man den Gloverthurm mit mehr Salpeter versieht, entweder (zum ersten Male) in Form von Salpetersäure oder (später continuirlich) in der von Nitrose vom Gay-Lussacthurm; der verhältnißmäßig unthätige Vorrath von Salpeter am Boden der ersten Kammer wird dadurch bedeutend verringert und der zugestandenermaßen viel stärkere Angriff der Kammer und des Gloverthurms vermieden. Aus den oben gegebenen Gründen ist es auch wahrscheinlich, daß im letzteren Falle weniger Kammerraum als im ersteren gebraucht wird.

Es ist schwer, eine allgemeine Regel über die Stärke aufzustellen, auf welcher die Tropfsäure der ersten Kammer gehalten werden sollte. In der einen Fabrik ist die Tropfsäure nur 1°, in der anderen vielleicht 5° B. oder D. stärker als die Bodensäure, in anderen wieder ist sie stets schwächer als die letztere. Hier hängt Alles von der Stellung der Tropftische ab; so viel aber steht fest, daß bei einem und demselben Kammersystem der Unterschied zwischen der Stärke der Tropfsäure und der Bodensäure fast constant ist, und daß der Betrieb dem entsprechend geleitet werden muß. Im Durchschnitt zeigt die Tropfsäure, wenn sie nicht von den Kammerwänden, sondern vom Inneren entnommen wird, etwa 3° B. oder D. mehr als die Bodensäure; aber dies bezieht sich nur auf die gewöhnliche Betriebsweise, nicht auf die oben beschriebene, bei der man die Bodensäure auf 59,5° B. (70° D.) bringt, wo dann auch die Tropfsäure nicht viel oder gar nicht stärker ist. Wo man letztere von den Kammerwänden entnimmt, ist sie meist etwas schwächer als die Kammersäure.

Wir haben oben (S. 386) gesehen, daß die Wasserdampfspannung sowohl nach der Temperatur als auch nach der Concentration der Säure schwankt, und daß z. B. bei 80° dicht an der Kammerwand eine Säure von $52^1/_2$° B. (57° D.) genau dieselbe Spannung hat, wie sie nur 6 cm weit im Inneren, bei 95°, eine Säure von 56,5° B. (64,5° D.) besitzt. Sorel beobachtete, daß die an verschiedenen Punkten desselben Querschnittes der Kammer gesammelten Säuren in der That solche Unterschiede der Concentration zeigten, und schloß daraus, daß ihre Wasserdampfspannung überall im Gleichgewicht steht. Danach wäre es nutz-

los, die Tropfsäuren verschiedener Kammersysteme zu vergleichen, wenn sie nicht (was selten vorkommt) in genau derselben relativen Stellung aufgesammelt worden sind.

Die Stärke der Säure in den mittleren Kammern (zwischen der ersten und letzten Kammer) ist stets geringer als in der ersten Kammer. Bei einem System von drei Kammern ist die Säure in der zweiten etwa 3° B. schwächer als in der ersten; aber wenn die erste Säure von 59,5° B. (70° D.) enthält, so ist der Unterschied weit größer. Bei Systemen von vier oder mehr Kammern ist die Abnahme der Concentration natürlich eine langsamere.

Die letzte Kammer wird auf sehr verschiedener Stärke gehalten, je nachdem sie mit einem Gay-Lussacthurm verbunden ist oder nicht. Im letzteren Falle beträgt die Stärke der Säure nie über 40° B. (38° D.), zuweilen sogar nur 30° B. (26° D.) oder darunter. Man kann sie auch gar nicht leicht höher bringen, da hier nur noch wenig Schwefligsäure übrig ist und nicht viel Salpeter darin sein darf, wenn man nicht enorm viel davon verlieren will. Daher wird nur wenig Säure hier gemacht und diese ist nur schwach. Solch' schwache Säure aber, selbst schon bei 40° B. (38° D.), verursacht die Bildung von viel Salpetersäure, welche das Kammerblei angreift und auch sonst schädlich ist. Daher war bei der alten Betriebsweise ohne Salpetersäureaufhalter die letzte Kammer immer eine wunde Stelle der Anlage.

Wenn aber, wie es heute allgemein für normal gilt, ein Gay-Lussacthurm vorhanden ist, so liegt kein Grund vor, die letzte Kammer unter 45° B. (45° D.) oder eher etwas darüber zu halten. Man braucht dann keine Salpetersäurebildung zu besorgen, und die Gase werden vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussacthurm besser getrocknet. Die Uebung mancher Werke, in der letzten Kammer bis zu 40 oder 42° B. (38 bis 40° D.) herabzugehen, ist nicht zu billigen.

Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 301) entnimmt, wie viele Andere, die Tropfsäure stets den Verbindungsröhren, weil man dabei viel schneller zum Ziele komme, übersieht aber, daß dies von der weit größeren Abkühlung in diesen Röhren kommt und daher den Vorgang in den Kammern nicht genau repräsentirt. Da aber diese Stelle auch sonst so häufig zur Anbringung von Tropfgefäßen benutzt wird, so seien hier die Stärken angegeben, welche Crowder in seinen Vierkammer-Systemen nach langer Erfahrung für die richtigsten hält:

Zwischen Gloverthurm und 1. Kammer . . .	1,475 bis 1,525
„ 1. und 2. Kammer	1,65
„ 2. „ 3. „	1,61
„ 3. „ 4. „	1,525
„ 4. Kammer und Gay-Lussacthurm .	1,425

Sobald die Tropfsäure zwischen der ersten und zweiten Kammer unter 1,65 specif. Gew. falle, verbrauche man mehr Salpeter.

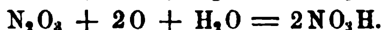
Wir werden nun die üblen Folgen einer falschen Wasserzufuhr (als Dampf oder zerstäubt) zu den Kammern beschreiben.

Die erste und nächstliegende Folge von übermäßig großer Dampfzufuhr ist die, daß die Säure zu schwach wird. Aber dies ist von minderem

Belang als das, was darauf folgt. Wenn die niedrigeren Stickstoffoxyde mit Ueberschuß von Sauerstoff (der in den Kammern stets vorhanden ist) und zu gleicher Zeit mit Ueberschuß von Wasser zusammentreffen, so finden folgende Reactionen statt:



$$2NO + 3O + H_2O = 2NO_3H$$



$$N_2O_3 + 2O + H_2O = 2NO_3H.$$

Das heißt: sie werden in Salpetersäure verwandelt, welche einmal den Säurebildungsproceß weit weniger gut als sie selbst befördert, und welche zweitens großentheils in flüssiger Form von der Bodensäure aufgenommen wird, wo sie auf das Blei einwirken kann. Auch die salpetrige Säure für sich zerfällt in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd (S. 137). So lange die Bodensäure noch ziemlich stark ist (bis 45° B. = 45° D.), wird sie die Salpetersäure nicht lange behalten, sondern bei Einwirkung der schwefligen Säure wieder als niedere Stickstoffsäuren abgeben; aber bei Andauern der überschüssigen Dampfzufuhr wird sie bald die Salpetersäure gelöst behalten; da der Schwefelsäurebildungsproceß eben dadurch gestört ist, so wird selbst derjenige Dampf, den man anfangs noch gebraucht hätte, nicht mehr zur Bildung von Schwefelsäure verwendet, sondern als Wasser niedergeschlagen, und somit die Verdünnung der Bodensäure in potenzirtem Grade beschleunigt.

Wenn einmal dieser Fall eingetreten ist, so ist eine Abhülfe nicht immer ganz einfach und leicht; es genügt nicht allein Absperrung des Dampfes, sondern man braucht viel mehr Salpeter, und doch kommt die Bodensäure nur allmälig auf ihre normale Stärke; inzwischen fällt die Production, bei sehr gesteigertem Salpeterverbrauch, und der Angriff auf das Blei hat permanenten Schaden gestiftet. Man sieht daraus, wie großen Schaden ein Uebermaß von Dampf[1] anrichtet, und wie sorgfältig man darauf achten muß, daß die Stärke der Säure nicht unter das richtige Maß zurückgehe. Außerdem zeigt auch das Blasserwerden der Kammern schon bald, wenn zu viel Dampf vorhanden ist, und man sieht häufig eine blasse Kammer in einer Stunde wieder roth werden, nachdem man den Dampfstrom in ihr gemäßigt hat.

Ein Ueberschuß von Wasserdampf hat auch noch eine andere schlimme Folge, welche erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäureprocesses, näher erläutert werden soll, nämlich die Bildung von Stickoxydul oder gar Stickstoff aus den Stickstoffsäuren, statt daß die Desoxydation derselben nur bis zum Stickoxyd vor sich ginge; jene beiden Körper, Stickoxydul und Stickstoff, sind bekanntlich nicht mehr im Stande, sich durch Sauerstoff wieder in Stickstoffsäuren zu oxydiren, sondern entweichen mit den anderen Gasen und bilden also eine Quelle für Salpeterverlust.

Wir wollen nun den umgekehrten Fall in Betracht ziehen, wo die Kammern zu wenig Dampf empfangen. Nach der im neunten Capitel zu entwickelnden Theorie des Bleikammerprocesses muß dies die Bedingungen zur

[1] Es ist kaum nöthig, zu bemerken, daß hier und an allen analogen Stellen nur der Kürze wegen nicht immer neben „Dampf" auch noch „zerstäubtes Wasser" angeführt ist.

Bildung der Schwefelsäure verschlechtern, da die als Zwischenkörper entstehende Substanz, die Nitrosylschwefelsäure, dann nicht vollständig in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt werden kann. Sie wird sich in diesem Falle entweder in fester Form als „Kammerkrystalle“ absetzen oder in der Bodensäure auflösen. In der Praxis kommt es selten vor, daß ein Wassermangel bis zum Auftreten von Kammerkrystallen in der Kammer selbst führt; öfter treten diese in den Verbindungsröhren auf. Aber um so allgemeiner, ja ganz unvermeidlich ist es, daß sich etwas „Salpeter“ (d. i. eben hier wirklich Kammerkrystalle) in der Bodensäure auflöst. Wir werden später sehen, daß eine gewisse Menge „Salpeter“ in richtig arbeitenden Kammern auch in der Bodensäure vorkommen muß; wenn es aber an Dampf fehlt, so wird diese Menge bedeutend vergrößert, theils durch einen Mangel an Wasser in dem in der Kammer schwebenden Säurenebel, wodurch viel Nitrosylschwefelsäure der Zersetzung entgeht, theils durch zu große Concentration der Bodensäure, welche bewirkt, daß sie mehr „Salpeter“ in Lösung hält. Dadurch wird der Salpeter seiner eigentlichen Wirkungssphäre, nämlich der Kammeratmosphäre, entzogen, und viel Schwefligsäure entgeht der Oxydation. Wo die Kammersäure direct zur Verwendung kommt, ohne durch den Gloverthurm durchzugehen, ist dieser Salpeter endgiltig verloren. Alle diese Folgen treten natürlich weniger leicht ein, wenn die Bodensäure nicht zu stark gehalten wird; in diesem Falle ist mehr Gelegenheit gegeben, einen zeitweiligen Mangel an Dampf, wie er sich durch die Untersuchung der Tropf- und Bodensäuren auf Concentration und Salpeter kundgiebt, ohne weiteren Nachtheil wieder zu verbessern.

Außerdem wirkt ein Mangel an Dampf auch noch in der Weise, daß die Säure, da sie zu concentrirt wird, die Bleikammern etwas angreifen kann. So lange die Stärke der Säure nicht über 60° B. (71° D.) geht (und dies dürfte doch auch bei sehr fehlerhaftem Betriebe nur höchst selten eintreten), braucht man diesen Nachtheil nicht sehr zu fürchten.

Aus guten Gründen giebt man der letzten Kammer bei Vorhandensein eines Gay-Lussacthurmes stets sehr wenig, ja bei kleineren Nachkammern häufig gar keinen Dampf mehr. Man kann aber hierin auch zu weit gehen, und findet dann trotz tiefrothen Aussehens der Kammerluft doch ein schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure, wenn eben das zur Bildung derselben nöthige Wasser gemangelt hat und SO_2 und O getrennt neben einander fortgegangen sind. Dieser Fall tritt besonders leicht ein, wenn die Kammerluft nicht ein etwas trübes, sondern ein ganz durchsichtiges, klares Roth zeigt.

Im Allgemeinen also sieht man, daß die Nachtheile einer zu geringen Zulassung von Dampf lange nicht so ernst sind, als die eines Ueberschusses davon.

Hurter (The Manufacture of Sulphuric Acid, Liverpool 1882, S. 16) giebt die folgenden Regeln zur Benutzung bei der Beobachtung der Menge und Concentration der Tropfsäuren.

1. Wenn die Stärke der Tropfsäuren richtig, aber die Menge zu gering ist, so fehlt es an Salpeter.

2. Wenn die Stärke zu hoch und die Menge nicht allzu gering ist, enthält die Kammer sehr viel Salpeter; ist aber die Menge gering, so fehlt es an Dampf.

3. Wenn die Stärke zu niedrig, aber die Menge gut ist, so hat die Kammer zu viel Dampf. Wenn aber bei niedriger Stärke es auch an der Menge fehlt, so hat die Kammer sehr wenig Salpeter.

Es ist unnöthig, zu sagen, daß diese sehr nützlichen Regeln zuweilen sehr irre führen können, da die Umstände ja sehr complicirt sind, wenn man sie nicht durch directe Beobachtungen des Salpetergehaltes, der Temperatur und der Zusammensetzung der ein- und austretenden Gase nach den später zu gebenden Anweisungen ergänzen würde.

Zufuhr von Salpeter.

Es ist ganz klar, daß diejenigen Ingredienzien, aus denen Schwefelsäure aufgebaut wird, nämlich Schwefeldioxyd, atmosphärischer Sauerstoff und Wasser, den Kammern in Verhältnissen zugeführt werden müssen, welche nur innerhalb sehr enger Grenzen schwanken, da irgend welcher größerer Ueberschuß oder Mangel eines derselben einen entsprechenden Verlust hervorrufen muß. Wenn wir die Menge des Schwefeldioxyds als Ausgangspunkt nehmen, so wird die Zufuhr von Wasser so geregelt, daß eine fast constante Concentration der Kammersäure erhalten wird, und in gleicher Weise wird die Zufuhr von Luft durch den Zug in der Art regulirt, daß ein gewisser nothwendiger Ueberschuß von Sauerstoff, aber nur dieser, im Austrittsgase gefunden wird. Aber die Sache verhält sich anders mit demjenigen Reagens, welches nicht in die Zusammensetzung des Endproductes eingeht und nur als Zwischenkörper für die Vereinigung von SO_2, O und HO_2 dient, ohne der Theorie nach am Ende des Processes eine wirkliche Veränderung eingegangen zu sein. Wir reden natürlich von „Salpeter", unter welchem Ausdrucke wir alle jene Stickstoffverbindungen verstehen, welche in der Fabrikation der Schwefelsäure eine Rolle spielen, gleichviel in welchem Oxydations- oder Verbindungszustande sie sich in einem gegebenen Augenblicke befinden mögen. Es ist fast selbstverständlich, daß der Säurebildungsproceß mehr oder weniger schnell durchgeführt werden kann, indem man mehr oder weniger Salpeter zuführt, und daß dies seinen Ausdruck in dem größeren oder kleineren Raume findet, den der Prozeß in Anspruch nimmt. In der That kann die Zufuhr von Salpeter in ziemlich weiten Grenzen hin und her schwanken, je nachdem der Kammerraum so voll als möglich ausgenutzt werden soll oder nicht, und bis zu einer gewissen Grenze kann man sagen, daß die Zufuhr von Salpeter im umgekehrten Verhältnisse zu dem gegebenen Kammerraume stehen muß. Aber auch hier bestehen gewisse Grenzen, sowohl nach oben wie nach unten hin. Wenn die Zufuhr von Salpeter zu gering ist, so werden die Reactionen zu träge und sehr schlimme Folgen treten ein, welche durch keinen noch so großen Kammerraum vermieden werden können; wird aber zu viel Salpeter zugeführt, so steigt die Temperatur zu hoch, das Kammerblei wird angegriffen und ein Theil des Salpeters kann nicht mehr wiedergewonnen werden, wie wir später sehen werden.

Die Zufuhr von Salpeterverbindungen muß nach ganz verschiedenen Grundsätzen regulirt werden, je nachdem man mit oder ohne Salpetergasaufhalter arbeitet. Im letzteren Falle kommt es darauf an, nicht zu viel

Salpetergase in der letzten Kammer zu haben; denn alles, was aus ihr entweicht, ist factisch verloren. Man hält daher die vorletzte Kammer noch stark gelb oder roth, um den Säurebildungsproceß darin zu befördern, dagegen die letzte Kammer nur ganz schwach gelb. Die Bodensäure, welche man ja meist in diesem Falle nur etwa 30° B. (26° D.) oder noch darunter stark werden läßt (s. S. 419), wird die Salpetergase zum Theil als Salpetersäure absorbiren, und es wird also nicht so sehr viel an Stickstoffverbindungen verloren gehen können. Man erreicht diesen Zustand der letzten Kammer hauptsächlich dadurch, daß man ihr ziemlich viel Dampf zuführt; aber man sieht sofort, daß in dieser Kammer eigentlich sehr wenig Arbeit geleistet werden kann, wenn man nicht ganz enorm viel an Salpetergasen verlieren will, denn nur bei reichlicher Gegenwart derselben geht der Proceß der Oxydation der schwefligen Säure vollständig durch die ganze Kammer vor sich. Man muß daher entweder das eine oder das andere thun: entweder muß man eine große Menge von Salpeter opfern, um auch die letzte Kammer noch gut ausbeuten zu können, oder aber man wird in der letzten Kammer nicht viel arbeiten, und dieselbe gewissermaßen als Salpetergasaufhalter gebrauchen, also in anderen Worten, man wird etwa ein Drittel oder mindestens ein Viertel weniger Schwefel in dem Kammersysteme consumiren können. Dabei ist aber die letzte Kammer nicht nur ein kostspieliger, sondern auch sehr unvollkommener Salpetergasaufhalter; auch wenn man sie als solchen benutzt, indem man in der oben beschriebenen Weise darin arbeitet, wird man bei Pyrit nicht viel unter 10 Proc., meist sogar mehr als 10 Proc. Salpeter auf den Schwefel gebrauchen, wenn man ein gutes Ausbringen erzielen will. Bei armen, schlecht brennenden Erzen verbraucht man natürlich noch mehr, entsprechend der überschüssigen Luft.

Es wird aus dem Obigen schon klar sein, wie außerordentlich viel rationeller es ist, mit einem Salpetergasaufhalter zu arbeiten; man erspart dabei ein Viertel bis ein Drittel des Kammerraumes, mindestens zwei Drittel des Salpeters und erhält stets auch ein besseres Ausbringen, weil bis zuletzt ein Ueberschuß von Salpetergasen vorhanden ist und keine schweflige Säure ihnen unoxydirt entgehen kann; man vermeidet auf diesem Wege auch eine Verunreinigung der äußeren Luft in viel vollkommenerer Weise. Die Construction des Salpetergasaufhalter und alles dazu Gehörige wird im folgenden Capitel beschrieben werden; hier sei dagegen erwähnt, in welcher Art man die Kammern selbst dabei führt. Gesetzt, man habe ein System von drei Kammern (und man wird alle sonstigen Systeme leicht auf dieses zurückführen können), so wird in der ersten Kammer, in welche ja die frische Salpetersäure sowohl als die Nitrose eingeführt werden — sei es durch Salpetermischung in den Brennern, oder durch tropfbare Salpetersäure, durch Gloverthurm oder Kochtrommel oder Cascaden, mit oder ohne Tambours —, jedenfalls immer ein Ueberschuß von Salpetergasen sein. Trotzdem wird man die charakteristische gelbrothe Farbe, welche die salpetrige Säure und die Untersalpetersäure im gasförmigen Zustande zeigen, in der ersten Kammer nicht direct wahrnehmen können, einmal, weil die schweflige Säure darin ebenfalls noch im Ueberschuß vorhanden ist, und die Stickstoffsäuren immer sofort zu Stickoxyd reducirt werden, also mehr das letztere, farblose, Gas vorhanden sein wird, zweitens, weil die in der ersten Kammer am energischsten vor sich gehende

Bildung von Schwefelsäure die bekannten schweren weißen Wolken derselben in massenhafter Weise erzeugt, und die Atmosphäre der Kammer daher immer zu trübe ist, um ihre Farbe deutlich erkennen zu können. In der zweiten Kammer dagegen ist die Atmosphäre schon viel klarer, und da hier auch schon weniger schweflige Säure vorhanden ist, so wird schon ein Theil der höheren Stickstoffverbindungen mit ihrer eigenthümlichen Farbe darin wahrzunehmen sein. Indessen herrscht doch noch immer so viel schweflige Säure vor, daß die Farbe der zweiten Kammer, durch die Mischung der Gase, nur ein mehr oder weniger röthliches Gelb zeigen wird.

In der dritten Kammer dagegen (bei einem mehrkammerigen System in der letzten, bei einer Einzelkammer im letzten Theile derselben) müssen nun die Salpetergase ganz vorwiegen; es soll hier nur noch sehr wenig schweflige Säure mehr vorhanden sein, und ehe die Gase aus der Kammer in den Gay-Lussacthurm austreten, soll die schweflige Säure so gut wie gänzlich aus ihnen entfernt sein. Dies ist eben nur durch einen großen Ueberschuß von Salpetergasen in der letzten Kammer möglich, und da nebenbei, nach früheren Ausführungen, immer noch Sauerstoff vorhanden ist (5 bis 6 Volumprocente), so wird dieser Ueberschuß nicht als farbloses Stickoxyd, sondern als Salpetrigsäureanhydrid vorhanden sein. Dies wird dadurch documentirt, daß die letzte Kammer eine tiefrothe Farbe zeigt, welche sich manchmal bis zum Undurchsichtigen steigert; selbst in der viel dünneren Schicht, welche die „Laterne" in dem Abzugsrohre zum Gay-Lussacthurm zeigt, muß das Roth oder Orange noch ganz entschieden sein. In der Kammer soll das Roth nicht ganz durchsichtig, sondern durch Säurenebel trübe erscheinen (siehe S. 421 und a. v. S.).

Die Beobachtung der Kammerfarbe kann durch Lüften der Mannlochdeckel auf ihrer Decke, oder der Thonstöpsel in ihrer Seite erfolgen, aber in viel bequemerer und namentlich viel genauerer Weise durch die Seite 362 erwähnten Glasfenster in der Kammer selbst. Sowie man in der letzten Kammer ein Blasserwerden des Gases bemerkt, muß man sofort der Ursache nachspüren; es kann daran liegen, daß sie zu viel oder zu wenig Dampf, oder daß sie zu wenig Salpeter hat; es ist aber immer ein Zeichen, daß etwas fehlt, und man muß nun durch Vergleichung der anderen Symptome, namentlich Stärke und Salpetergehalt der Tropf- und Bodensäure, wie gleich zu besprechen, die specielle Ursache des Fehlers ermitteln. Wird die letzte Kammer aber ganz blaß, so kann man mit Sicherheit darauf rechnen, daß man einen großen Verlust von schwefliger Säure durch Entweichen derselben erleidet, und auf ihrem Wege wird dieselbe sogar noch im Gay-Lussacthurm die darin befindliche Nitrose denitriren, und solchergestalt auch Verlust an Salpeter verursachen, da das entstehende Stickoxyd in die äußere Luft entweicht. Es ist also mit allen Mitteln dahin zu streben, daß diese Erscheinung nie eintritt.

Außer durch die Farbe kann man die allmälige Abnahme der schwefligen Säure und die Zunahme der Stickstoffsäuren in den Kammergasen, sowie man von vorn nach hinten fortschreitet, auch an anderen Anzeichen erkennen, namentlich am Geruch und an der chemischen Analyse der Gase. Der Geruch ist ein so viel unsichereres und ungenaueres Zeichen als die Farbe, daß es sich gar nicht

lohnt, auf denselben näher einzugehen. Die chemische Analyse der Gase würde freilich mit Leichtigkeit und Bestimmtheit den Fortschritt der Reactionen in den einzelnen Kammern zu verfolgen erlauben; aber auch dieses Mittel ist nicht gebräuchlich, und selbst in den besten Fabriken auf dem Continent begnügt man sich nur mit zwei Gasanalysen: derjenigen der Röstgase vor Eintritt in das Kammersystem, und derjenigen der Abzugsgase nach Austritt aus dem Gay-Lussacthurm. Auch dazwischen die Kammergase zu analysiren, wäre sehr umständlich und ist auch unnöthig, weil die Farbe der Gase eben einen in dieser Hinsicht genügenden Aufschluß gewährt.

Neben der Stärke der **Kammersäure** ist es nun von großer Wichtigkeit, sie auch auf ihren **Gehalt an Salpetergasen** zu prüfen, und diese Prüfung bildet eine nothwendige Ergänzung zur Beobachtung der Kammerfarbe. Freilich ist der Gehalt der Kammersäure (unter normalen Umständen) an salpetriger Säure, oder vielmehr an Nitrosylschwefelsäure, und an Salpetersäure so gering, daß eine quantitative Bestimmung der letzteren nach gewöhnlichen Methoden sehr ungenau ausfällt, namentlich weil hier die anderweitigen Verunreinigungen störend einwirken. Für die Praxis genügt aber auch schon eine ganz einfache und im Augenblick anzustellende colorimetrische Probe, am besten mit Eisenvitriollösung. Wenn man letztere auf die in einem Probircylinder befindliche unverdünnte Kammer- oder Tropfsäure mit Vorsicht aufgießt, so daß die Flüssigkeiten sich nicht mischen, so entsteht, bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren, ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei größerem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch größerem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt sogar dann leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Bei einiger Uebung gewinnt man aus dem Aussehen der Probe ein sehr gutes Urtheil über ihren verhältnißmäßigen Salpetergehalt, wobei man natürlich immer genau unter gleichen Umständen arbeiten muß. Der Verfasser verfuhr bei einem System von vier Kammern folgendermaßen. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagircylindern von 13 cm Höhe wurde, so oft die Probe gemacht werden sollte (**mindestens** einmal, besser zweimal täglich), in der Weise benutzt, daß dem Augenmaße nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Cylinder mit der **Bodensäure** und einer mit der **Tropfsäure** aller Kammern in regelmäßiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt wurden. Zugleich wurde die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuß des Reagirgestelles geschrieben. Die Proben konnten dann sofort oder nach beliebiger Zeit und an beliebigem Orte in der Weise geprüft werden, daß man auf jedes einzelne Glas vorsichtig etwa 1 cm hoch eine concentrirte Lösung von Ferrosulfat goß, welche gar nicht eisenoxydfrei zu sein braucht. Durch bloßes Anblicken der dabei entstehenden Farben, in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, sowohl für die Kammer- als für die Tropfsäure, in Verbindung mit der darunter geschriebenen Grädigkeit und in Verbindung mit der Kammergasfarbe selbst wurde schon ein ganz deutliches Bild des Kammerprocesses, wie er gerade vor

sich ging, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung der schwefligen Säure im Eintritts- und des Sauerstoffes im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig; von der Controle der Nitrose 2c. wird erst später die Rede sein. Kolb giebt (Bull. Soc. Mulh. 1872, p. 309) folgende Analysen von Kammersäuren, welche das eben Gesagte bestätigen.

	a	b	c	d	e	f	g	h
Dichte	1,489	1,417	1,445	1,480	1,488	1,478	1,420	1,457
Schwefelsäure, SO_4H_2 .	59,1	51,6	54,9	58,1	58,6	58,2	51,4	56,0
Salpetrige Säure, N_2O_3	0,023	—	0,04	0,023	0,010	0,02	0,170	0,03
Salpetersäure, N_2O_5 . .	0,000	—	0,02	0,000	0,000	Spur	0,040	0,00
Schweflige Säure, SO_2 . .	—	0,008	—	—	—	—	—	—

a) Säure aus dem ersten oder Denitrifications-Tambour, wo die schweflige Säure der Oefen die Säure der Endkammern und des Gay-Lussacthurmes denitrificirt; Gang bei Ueberschuß an Salpetersäure; b) dito bei Mangel an Salpetersäure; c) Säure aus dem Tambour, in welchem die frisch eingeführte Salpetersäure über Steinzeugterrassen fließt; Gang bei Ueberschuß davon; d) dito, Gang bei Mangel daran; e) Säure aus der „großen Kammer"; f) Säure aus der Endkammer, normaler Gang; g) dito, bei Ueberschuß von Salpetersäure (Flüssigkeit grün und sehr salpetrig); h) dito, gewöhnlicher Gang.

Man kann nun für die Reactionen, welche die verschiedenen Säureproben aus den Kammern und den Tropftischen zeigen sollen, folgende Regeln aufstellen. Im Allgemeinen sollen alle Tropfsäuren (bei inneren Tropftischen) bedeutend mehr Salpeterverbindungen zeigen, als die entsprechenden Bodensäuren. Die ersteren repräsentiren ja den Vorgang in der Kammeratmosphäre, während die letzteren durch ihre größere Verdünnung auf den Salpetergehalt einwirken müssen und sollen. Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaction auf salpetrige Säure zeigen; thut sie dieses doch, so ist es ein sehr starkes Anzeichen, daß man die Zufuhr von Salpeterverbindungen vermindern darf; jedoch muß man erst darauf achten, ob nicht etwa die Tropfsäure dieser Kammer umgekehrt keine oder geringe Reaction mit Eisenvitriol giebt; denn dies deutet darauf, daß zu wenig Dampf in der Kammer vorhanden ist, und daß sich die salpetrige Säure als Kammerkrystalle in der Bodensäure niedergeschlagen hat. In der Regel wird dies auch durch die zu hohe Grädigkeit beider Säuren bestätigt werden, und es muß alsdann etwas mehr Dampf in dieser Kammer gegeben werden. Wenn aber beide Proben aus der ersten Kammer auf Salpetergase reagiren, so vermindert man die Zufuhr von Salpeter, gesetzt, man habe sie nicht gerade eben vergrößert, weil die hinteren Kammern nicht genug davon zeigen; in diesem Falle muß man mit dem Abbrechen an Salpeter warten, bis die hinteren Kammern sich ganz erholt haben. Es ist übrigens zu bedenken, daß eine sehr geringe Menge von Salpeter, welche man durch feinere Reagentien nachweisen kann, auch in der

Säure der ersten Kammer fast nie fehlt; wir reden hier nur von solchen Mengen, welche schon durch obige einfache Reaction angezeigt werden.

Bisweilen riecht sogar die Säure der ersten Kammer umgekehrt nach schwefliger Säure; in irgend erheblichem Grade darf sie dies auch nicht thun, sonst fehlt es an Salpeter.

Die mittleren Kammern sollen schon eine schwache Reaction auf salpetrige Säure in der Bodensäure und eine stärkere in der Tropfsäure zeigen; die letzte aber jedenfalls eine wenigstens mäßig starke Reaction darauf in der Bodensäure und eine ganz starke Reaction in der Tropfsäure. Auch in diesem Falle kann eine Abweichung von der Regel sich aus mehreren Ursachen herschreiben. Es kann z. B. die letzte Kammer blaß sein und dabei doch ihre Bodensäure starke Salpeterreaction geben. Dies kann eintreten, sowohl wenn man zu viel als wenn man zu wenig Dampf in dieser Kammer hat; wenn nämlich die Bodensäure zu stark und zu wenig Dampf in der Kammer ist, so wird sich zu viel salpetrige Säure in ihr auflösen; ist aber zu viel Dampf da, so wird die Erscheinung eintreten, welche man in Kammern ohne Gay-Lussacthurm absichtlich herbeiführt; es wird nämlich Salpetersäure entstehen und sich in der Bodensäure auflösen. Beiden Fehlern ist leicht abzuhelfen, wenn man in der letzten Kammer nicht unter 45° B. (45° D.) und nicht über 51° B. (54½° D.) geht; es kann jedoch manchmal am ungenügenden Zug liegen. Wenn umgekehrt die letzte Kammer noch roth erscheint, und selbst die Tropfsäure noch Salpeterreaction giebt, die Bodensäure aber nicht mehr, so ist dieses ein Warnungssignal, welches unverzüglich beachtet werden muß, um sofort mehr Salpeter dem System zuzuführen; sonst wird man bald auch die Kammer selbst erblassen sehen. Wenn beide Zeichen zusammen stimmen, also blasse Kammer und Aufhören oder Schwachwerden der Salpeterreaction in der Säure, so könnte dies immer noch Wirkung von ganz übermäßiger Dampfzufuhr sein; selten jedoch wird es davon herrühren, weil man ohnehin der letzten Kammer wenig Dampf giebt, und es giebt dann nur drei Erklärungen: zu wenig Zug, zu viel Zug oder Salpetermangel. Ob zu wenig Zug vorhanden ist, zeigt am sichersten eine Sauerstoffbestimmung in dem Austrittsgase, ob zu viel, eine Schwefligsäurebestimmung in den Röstgasen; bei sehr undichten Kammern aber, welche eigentlich schon stillgelegt werden sollten, dringt Luft in dieselben direct ein und ist dann am besten durch den zu hohen Sauerstoffgehalt im Austrittsgase nachzuweisen. Wo man keine Gasanalyse macht, hält man sich an die oben angegebenen äußeren Merkmale zur Beurtheilung des Zuges; dabei kann man sich freilich sehr viel leichter täuschen, als an der Hand der Gasanalyse. Wenn zu wenig Zug vorhanden ist, so findet das Stickoxyd nicht genug Sauerstoff vor, um sich höher zu oxydiren; es ist farblos, geht wegen seiner geringen Löslichkeit in selbst starker Schwefelsäure fort, und ist ganz und gar verloren. Diese Erscheinung wird am sichersten durch das Auftreten rother Dämpfe beim Austritt aus dem Schornstein erkannt, da nämlich dort das Stickoxyd in Berührung mit dem Sauerstoff sich höher oxydirt, während die Kammern selbst, weil es dort an Sauerstoff fehlt, blaß werden. Ist aber zu viel Luft vorhanden, so führt dieselbe die Stickstoffsäuren mechanisch fort, und die Kammern werden dadurch ebenfalls

blaß; daneben geht auch schweflige Säure fort, weil ihr keine Zeit gelassen wird, sich zu oxydiren.

Eine ungenügende Schwefelsäurebildung in den Kammern aus ganz verschiedenen Ursachen, z. B. aus Salpetermangel, oder durch Einströmen von Luft in Ritzen der Kammerwände und Fortführen von Gasen, wird häufig auf die Kiesöfen zurückwirken, indem wegen verminderter Condensation von Gasen ein verminderter Zug aus den Oefen nach den Kammern stattfindet. Es werden dann alle Erscheinungen eintreten, welche in den Kiesöfen durch sehr schlechten Zug hervorgerufen werden, namentlich unvollkommene Röstung und Sauenbildung, welche ihrerseits den Zug noch mehr abschwächt. Man wird dann am besten so viel Salpeter als möglich einführen, um bessere Schwefelsäurebildung zu erzwingen, und nöthigenfalls sogar die Beschickung der Kiesöfen vermindern.

Wenn aber die letzte Kammer bei sonst richtigem Zuge blaß wird, und ihre Säure wenig Salpeterreaction giebt, so liegt es eben am Salpeter, und man muß dessen Zufuhr verstärken, bis das normale Verhältniß eingetreten ist. Bestätigt wird dies dann durch die Analyse der Nitrose werden, welche sicher eine Abnahme ihres Salpetergehaltes zeigen wird. Freilich wirken oft mehrere Umstände zusammen und machen den Vorgang complicirt; wenn z. B. zu wenig Zug vorhanden war, so daß statt salpetriger und Untersalpetersäure nur Stickoxyd und daneben gar schweflige Säure in den Gay-Lussacthurm kommen, so wird man, neben Verstärkung des Zuges, auch mehr Salpeter geben müssen, um den Verlust zu ersetzen. Ganz genau ebenso, wenn die Salpetergase durch zu viel Luft mechanisch fortgespült worden sind, wobei auch, wegen ihrer großen Verdünnung, der Gay-Lussacthurm sie nicht vollständig zurückhalten kann; auch dann wird man nicht nur den Zug mäßigen, sondern daneben auch zunächst mehr Salpeter einführen müssen, bis alles in Ordnung ist.

Ein Ueberschuß an Salpeter zeigt sich in einer zu dunklen Farbe der Kammer, in zu starkem Salpetergehalt der Säuren und durch die Thatsache, daß in der Gay-Lussacsäure Salpetersäure auftritt, was eine Folge der unstatthaften Bildung von Stickstoffperoxyd in der letzten Kammer ist.

Wie man sieht, ist fast in allen Fällen, wo in den Bleikammern etwas falsch geht, eine vermehrte Zufuhr von Salpeter wenigstens zeitweise nothwendig, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, wenn auch die beiden anderen Regulatoren, Dampf und Zug, immer zugleich berücksichtigt werden müssen; es ist also von großer Wichtigkeit, daß man die Möglichkeit besitze, zu Zeiten eine viel größere Menge von Salpetersäure in die Kammern einzuführen, als im regelmäßigen Betriebe nothwendig ist, und jede Fabrik muß darauf eingerichtet sein. Sollte dies nicht in genügendem Maße der Fall sein, sollte man, ohne Gefahr für die Kammern, nicht so viel Salpetersäure einführen können, als die Noth gebietet, so bleibt nichts übrig, als die Schwefel- oder Pyritverbrennung auf einige Zeit zu beschränken, also der Kammer nicht zu viel zuzumuthen und ihr Zeit zur Erholung zu geben.

Ein Vorschlag der Chemischen Fabrik von Javel (Engl. Pat. Nr. 1752, 1882) scheint mehr Beachtung zu verdienen, als er gefunden hat. Man soll den Salpeter nicht nur in die Hauptkammer einführen, wo die Temperatur dadurch

übermäßig hoch steigen kann, sondern ein wenig davon auch in die hinteren Kammern, deren Temperatur manchmal zu niedrig ist. Selbst die zur Speisung des Gay-Lussacthurmes dienende Säure soll ein wenig Salpeter enthalten, um das Entweichen von Schwefligsäure unmöglich zu machen.

Ein ähnlicher Vorschlag ist derjenige der United States Chemical Company zu Camden, N. Y. (Amer. Pat. Nr. 325 262 von 1885), nitrose Dämpfe in die letzte Kammer einzuleiten, eventuell nach vorherigem Einleiten von Wasserdampf, um einer zu starken Reduction der Stickstoffoxyde entgegenzuwirken.

In einigen der bestgeleiteten Fabriken hält man es nicht für hinreichend, die Salpeterzufuhr nur nach der Farbe der Kammern, dem Probiren der Tropfsäuren u. s. f. zu beurtheilen, sondern es ist das System eingeführt, den Betrag der den Gloverthürmen zugeführten Nitrose, deren Gehalt an Salpeter und die Menge des frisch zugeführten Salpeters fortwährend zu bestimmen und mit dem verbrannten Schwefel zu vergleichen, um die Menge des in den Kammern circulirenden Salpeters so constant wie möglich zu halten. Als ein Beispiel, wie man diese Rechnung aufstellen kann, geben wir folgende Zahlen aus der wirklichen Tagesarbeit einer gut geführten Fabrik.

	System Nr. I. kg	System Nr. II. kg
Pyrit verbrannt	10 812	10 000
Schwefel darin wirklich verbrannt (nach Abzug der Abbrände)	4 993	4 735
Nitrose verbraucht	10 138	10 268
Durchschnittsgehalt derselben in Proc. Salpetersäure von 36° B.	4,86	4,37
Aequivalent in Salpetersäure 36° B. (33° D.)	493	449
Frisch eingeführte „ „	200	186
Gesammte „ „	693	635
Entsprechend 96 procentigem Salpeter	520	476
96 proc. Salpeter für je 100 verbrannten Schwefel	10,4	10,1

Diese Menge, also etwa 10 Thle. Salpeter auf 100 Schwefel, muß man als ein Minimum ansehen, welches nur bei sehr ausgiebigem Kammerraume, etwa 1,5 cbm pro Kilogramm Schwefel, zulässig ist. Bei weniger Kammerraum wird viel mehr Salpeter, nämlich 15 bis 20 Proc. des verbrannten Schwefels, bei der „Intensivproduction“ der Franzosen sogar 25 Proc. durch das System hindurchgeführt; aber man muß dann stets einen entsprechend größeren Salpeter-Wiedergewinnungs-Apparat anwenden, um zu große Verluste zu verhüten.

Pemberton (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 414) führt für ein mit Schwefel arbeitendes System eine in diesem circulirende Menge von 15,6 Thln. Salpeter auf je 100 verbrannten Schwefel bei 1 cbm Kammerraum an, wobei ein Gay-Lussac vorhanden war. In drei anderen Systemen ohne Gay-Lussac wurden 8 bis 10 Thle. Salpeter verbraucht, aber mit 1,7 bis 2,2 cbm Kammerraum. Da er keine Angaben über das Ausbringen macht, sind seine Zahlen nicht viel werth.

Temperatur.

In jeder Schwefelsäurefabrik ist die Kammertemperatur der Gegenstand fortwährender Beobachtung des Betriebsführers und es wird allgemein als feststehend angesehen, daß ein regelmäßiger und sparsamer Betrieb innig damit zusammenhängt, die Temperatur auf einer bestimmten Höhe zu erhalten, welche nicht nur in verschiedenen Theilen desselben Systems eine andere ist, sondern auch für die analogen Theile verschiedener Systeme bedeutend variiren kann, welche aber für gleiche Stellen immer so gleichmäßig und constant wie möglich gehalten werden sollte. Allerdings giebt es große Unterschiede in der Sorgfalt, mit der die Temperaturbeobachtungen angestellt werden. In Deutschland sind schon seit vielen Jahren Thermometer an verschiedenen Stellen der Kammern angebracht worden, meist in der Nähe der Tropftische (S. 361), und ihre Ablesungen werden regelmäßig notirt. In Frankreich und besonders in England ist dies viel weniger der Fall gewesen; selbst in großen und sonst gut geleiteten Fabriken findet man zuweilen gar keine Kammerthermometer und hält es dort für genügend, die Temperatur der Kammern durch Befühlen des Bleies mit der Hand zu probiren. Es ist kaum nöthig, zu sagen, daß ein solches Verfahren durchaus unrichtig ist, und daß die kleinen Kosten und Mühe der Anbringung und Beobachtung von Thermometern nie gescheut werden sollten. Dies hat gar nichts mit der Frage zu thun, ob eine gewisse Temperatur die der Theorie nach beste für die Schwefelsäurefabrikation ist oder nicht, und ob diese als Ursache oder als Wirkung eines vortheilhaften Kammerbetriebes anzusehen ist; denn es besteht keine Meinungsverschiedenheit darüber, daß alle Ursachen, welche einen fehlerhaften Proceß zur Folge haben, entweder direct oder indirect die Kammertemperatur beeinflussen, und daß die Beobachtung der letzteren mithin eines der wichtigsten Kennzeichen für die Betriebsführung bildet.

Bedeutende Meinungsverschiedenheiten bestehen über die Frage, welches die beste Temperatur für den Kammerproceß sei; aber über einige allgemeine Thatsachen besteht kein Zweifel. So nimmt immer die Temperatur der einzelnen Kammern von vorn nach hinten, und natürlich noch mehr die der hinteren Kammern gegenüber den vorderen ab. Aber alle diese Unterschiede sollen freilich bei richtigem Gange constant bleiben. Die vorderste erste Kammer wird meist so heiß sein, daß man nicht längere Zeit die Hand darauf halten kann, etwa 50 bis 65° C.; bei Abwesenheit von Kühlröhren, Gloverthurm ꝛc. wird die Hitze so groß sein, daß man sie gar nicht berühren kann, ohne sich zu verbrennen; freilich wird dann auch die Kammer nicht sehr lange dauern. Die zweite Kammer wird meistens außen Blutwärme oder nicht viel darüber zeigen; die Thermometer mit Kugel innerhalb derselben schwanken von 40 bis 60°. Die dritte Kammer, wenn sie die letzte ist, wird außen der Hand gegenüber sehr wenig, oft gar keine höhere Temperatur als die der äußeren Luft anzeigen; im Inneren schwankt sie von 40 bis 30° und darunter.

In der Aussiger Fabrik zeigte im September die Vorkammer 60°, die große Kammer am Anfang 45°, am Ende 43°, die erste Nachkammer 30°, die

letzte (ohne allen Dampf) 20°. Zu Oker zeigten nach Bräuning die Vorkammern im Winter zwischen 60 und 69°, die Hauptkammer im vorderen Theile 25 bis 31°, im hinteren Theile 19 bis 25°, die Nachkammern 0 bis 10° C.; im Sommer stellt sich die durchschnittliche Temperatur um circa 12½° C. höher (sie ist in der Hauptkammer wohl zu gering!).

Zu Salindres wird die Hauptkammer im Sommer auf etwa 65°, im Winter auf 55° gehalten, entgegengesetzt der Behauptung von Favre (Monit. Scient. 1876, p. 272), wonach in Südfrankreich der Kammerproceß bei 65° schon gestört sei. Allerdings ziehen viele tüchtige Betriebsführer es vor, die Hauptkammer möglichst zwischen 50 und 60° zu halten.

Nach Dr. Stahl's Notizen war die Temperatur in einem aus drei Kammern bestehenden Systeme, gespeist von einem Rohschwefelofen ohne Gloverthurm, aber mit Abdampfpfannen für Säure (S. 180), wie folgt:

In der ersten Kammer, nahe an der Eintrittsstelle des Gases, 80 bis 90° C., je nach der Außentemperatur.

In der zweiten (der Haupt-) Kammer in der Mitte 50 bis 60°.

In der dritten im Sommer 10°, im Winter 20° über der Außentemperatur.

Die zahlreichen Beobachtungen von Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 301) ergeben nichts Erhebliches.

Die Meinung von H. A. Smith, wonach die beste Temperatur näher an 100° liegen würde, basirt nicht auf triftigen Gründen, und wird wohl von sehr wenig Praktikern getheilt; im Gegentheil nimmt man allgemein an, daß so hohe Temperaturen dem Blei sehr schaden, und vermeidet sie deshalb sorgfältig. In Europa dürften wohl 90 oder 95° die höchste irgendwo zu findende Temperatur sein; in Amerika fand ich allerdings an einem Orte, wo Zinkblende gebrannt wurde, 110°, und behauptete man sogar, daß diese Kammer (natürlich die erste des Systems) weniger als die letzte leide. Da aber dort nur wenige Betriebsjahre vorlagen, so wird man diese Angabe nicht als abschließend annehmen können.

Als untere Temperaturgrenze betrachtet Schwarzenberg in der ersten Kammer eine Temperatur von 40 bis 50° C. und er führt als Gründe dafür an, daß die gehörige Menge Wasser, welche zur Bildung von SO_4H_2 und $3H_2O$ erforderlich ist, sonst nicht im dampfförmigen Zustande erhalten werden würde, sondern durch seine Condensation verdünnte Schwefelsäure entstehen und mit derselben Salpetersäure verdichtet, also für den Proceß nutzlos werden würde. In Uebereinstimmung damit habe man auch gefunden, daß beim Beginn des Betriebes einer Schwefelsäurefabrik der Proceß bei kalter Witterung langsamer in regelmäßigen Gang kommt als bei warmer, und daß bei bedeutender Abkühlung der Bleikammern, in Folge von kalter Witterung oder von Störungen des Processes, die producirte Schwefelsäure schwächer wird und Salpetersäure aufnimmt. In kalten Klimaten sei deshalb im Winter der relative Verbrauch an Salpetersäure größer als im Sommer. Diese Behauptung von Schwarzenberg kann ich aber weder aus eigener Erfahrung bestätigen, noch habe ich sie von anderen sehr erfahrenen Praktikern bestätigen hören. Wenn die Temperatur der Kammer nicht gerade so weit sinkt, daß Eis in ihr entsteht (wie es bei Nachkammern ohne Dampf vorkommen kann), so kann man keinen Mehrverbrauch an Salpeter im

Winter constatiren. Im Gegentheil habe ich in sämmtlichen guten Fabriken, welche ich besucht habe, es bestätigt gefunden, daß man im Winter regelmäßig weniger Salpeter als im Sommer braucht, und daß man überhaupt in der kälteren Jahreszeit besser arbeitet.

Wir haben auch gesehen (S. 385), daß es ein Irrthum ist, wenn man annimmt, es sei die Hauptmenge des Wassers als wirklicher Dampf in der Kammer vorhanden.

Ein sehr merkwürdiger Fall ist in Freiberg vorhanden, wo die Abkühlung der Röstgase behufs Verdichtung der arsenigen Säure so weit getrieben wird, daß die Temperatur der Gase auf diejenige der äußeren Luft sinkt und im Winter die Gase oft mit 0° in die Kammern kommen. Trotzdem bemerkt man keinen Nachtheil davon und wendet keine besonderen Vorrichtungen oder Maßregeln an; in der ersten Kammer steigt die Temperatur bald auf 60° und darüber.

Selbst die besten englischen Fabriken arbeiteten früher meist ohne Kammerthermometer, und gingen nur nach Betastung der Kammerwände; auch besitzen sie fast sämmtlich im Freien stehende, also sehr rapiden Temperaturwechseln ausgesetzte Kammern, haben aber, bei sonst guter Leitung, ebenso gute Betriebsresultate wie die guten continentalen Fabriken.

Andererseits kann man nicht bezweifeln, daß es jedenfalls eine obere Grenze giebt, über welche die Kammertemperatur nicht gehen sollte. Wir haben im 3. Capitel (S. 147) gesehen, daß bei manchen Gasmischungen eine verhältnißmäßig geringe Temperaturzunahme, von 70 auf 80°, hinreicht, um die Oxydation von NO zu N_2O_3 in eine Reduction von N_2O_3 zu NO umzuwandeln. Leider kennen wir bisher die Bedingungen des Processes noch nicht genau genug, um die obere Grenze der Kammertemperatur irgendwie näher a priori feststellen zu können.

In normalen Umständen wird die Temperatur der ersten (Haupt-) Kammer ein directes Verhältniß zu der dem System aufgebürdeten Arbeit haben. Während bei dem gewöhnlich gegebenen Kammerraume von 1,2 cbm pro Kilogramm Schwefel die Normaltemperatur, wie oben erwähnt, gleich 50 bis 60° oder höchstens 65° gesetzt werden kann, steigt sie bei Intensivproduction (0,9 bis 0,75 cbm Kammerraum) auf 80° beim Eintritt und später auf 90 bis 95°; selbst beim Austritt steht sie dann noch 15 bis 20° über derjenigen der äußeren Luft.

Die Kammertemperatur wird durch verschiedene Ursachen beeinflußt. Sie wird erhöht durch die Hitze der Röstgase, diejenige des eingeführten Wasserdampfes und (in viel höherem Verhältnisse) durch die chemischen Reactionen des Säurebildungsprocesses; in warmen Ländern und bei unbeschützten Kammern auch durch die Sonnenwärme (Insolation). Ein Theil dieser Wärme wird wieder entzogen durch Ausstrahlung von den dünnen und gut leitenden Bleiwänden, durch die in den Austrittsgasen und die in der abgelassenen Säure enthaltene Wärme. Der Verlust durch Ausstrahlung wird je nach der Jahreszeit, dem Winde ꝛc. wechseln, aber natürlich weit weniger bei in Gebäuden eingeschlossenen, als bei dem Wetter ausgesetzten Kammern. Da für einen gegebenen Zeitpunkt sowohl dieser Einfluß als auch die Zufuhr von Wärme durch die Röstgase und der Verlust daran durch die Austrittsgase und die abgelassene Säure nur wenig schwanken, so wird

die innere Temperatur fast ganz von der Intensität der chemischen Reactionen abhängen (vergl. auch S. 435 und 437).

Die eben erwähnten Thatsachen beweisen an und für sich den schon früher aufgestellten Satz, daß häufige Temperaturbeobachtungen von großer Wichtigkeit für die richtige Führung des Kammerbetriebes sind. Obwohl die Temperaturen der einzelnen Theile des Apparates in verschiedenen Fabriken sehr von einander abweichen, so sind sie doch in einem und demselben Kammersysteme bei regelmäßigem Betriebe fast constant, und gerade aus diesem Grunde ist ein irgend erhebliches Fallen oder Steigen des Thermometers, etwa um 5°, ein sicheres Zeichen, daß irgend etwas nicht in Ordnung ist und nachgesehen werden sollte. Dieses Anzeichen ist um so werthvoller, als es augenblicklich bemerkt wird, ohne Analysen oder Zeitverlust zu beanspruchen, und jedem Arbeiter ohne Hilfe eines Chemikers zu Gebote steht.

Eine der am gründlichsten durchgeführten Untersuchungen der Temperaturen an verschiedenen Stellen eines Kammersystems ist in der Fabrik zu Uetikon von Lunge und Naef gemacht worden (Chem. Ind. 1884, S. 17). Jeden Tag wurden drei Ablesungen gemacht, und im Folgenden sind die Durchschnittsergebnisse angeführt, sowohl (A.) für schwachen Gang (Einsatz 4400 kg Pyrit für 3650 cbm Kammerraum, oder 1,8 cbm pro Kilogramm Schwefel), als auch (B.) für starken Gang (Einsatz 6000 kg Pyrit oder 1,3 cbm Kammerraum). Auch ist die Stärke der neben den Thermometern aufgefangenen Tropfsäuren angegeben. Die äußersten Schwankungen der hier nur im Durchschnitt gegebenen Temperaturen betrugen nur 3 bis 4°. Die äußere Lufttemperatur schwankte viel mehr, nämlich von 3 bis 17° bei der 14 tägigen Versuchsreihe A., und von 5 bis 20° bei der 10 tägigen Versuchsreihe B.; aber dies beeinflußte nur die letzte Kammer. Alle Kammern waren gleich breit und hoch (7,1 × 7,0 m), aber die Länge der ersten Kammer betrug 42 m, der zweiten Kammer 20 m, der dritten Kammer 11 m.

	A. Schwacher Gang		B. Starker Gang	
	Temperatur	Säure Grade B.	Temperatur	Säure Grade B.
Rohr vom Gloverthurm kommend . . .	65°	—	75°	—
Vorderwand der ersten Kammer unten .	60	55	69	55
Mitte der ersten Kammerlangwand oben	60	52	71	53
" " " " mitten	61,8	—	73	—
" " " " unten.	64,5	53	76	53
Rohr zwischen erster und zweiter Kammer	45	54	57	—
Zweite Kammer unten	32	53	41	53
Rohr zwischen zweiter und dritter Kammer	27	—	35	54
Dritte Kammer	19	53	24	53
Aeußere Luft	9	—	12	—

Hiernach bestand ein Unterschied von 9 bis 12° in der Temperatur zwischen schwachem und starkem Gange. Sehr deutlich wurde sie durch die Menge der Salpetergase beeinflußt; bei stark gefärbter Kammer war sie im vorderen Theile sehr hoch, hinten niedriger, während bei blasser Kammer der Unterschied geringer war, indem die Reaction sich gleichmäßiger über die Kammer vertheilte. Oben in der Kammer sind die Gase um 4 bis 5° wärmer als unten, aber die Gasanalyse zeigte, daß die wärmeren Gase nicht reicher an SO_2 und O als die kälteren waren.

Weitere Versuche wurden über die Abkühlung durch die Kammerwände gemacht. Folgendes sind die Durchschnitte von siebentägigen Beobachtungen in Entfernungen von 25, 10 und 5 cm von der Kammerwand, bei einer äußeren Durchschnittstemperatur von 19°.

	Entfernung v. d. Kammerwand		
	25 cm	10 cm	5 cm
Rohr vom Gloverthurm kommend	78°	—	—
Vorderwand der ersten Kammer	72	71°	69°
Mitte der Längswandkammer unten	74	73	70
„ „ „ mitten	76	75	73
„ „ „ oben	80	79	77
Zweite Kammer	52	51	50
Dritte „	33	33	33

Bei einer Lufttemperatur von 19° betrug daher die Abkühlung zwischen 5 und 10 cm von der Kammerwand nur 2°, zwischen 10 und 25 cm nur 1°. Bei niedrigen Außentemperaturen würde die Abkühlung natürlich etwas stärker sein. Größere Unterschiede fanden sich, als folgende Beobachtungen im Centrum (d. h. der Mittellinie der Länge nach) der Kammer gemacht wurden, indem man durch die Kammerdecke ein Maximumthermometer mittelst eines Drahtes herabließ und an den übrigen Stellen wie vorher ablas. Die Tabelle giebt die Durchschnitte von 10 Beobachtungen, bei einer äußeren Durchschnittstemperatur von 18°.

Rohr vom Gloverthurm kommend	73°
Vorderwand der ersten Kammer	69
Mitte der Längswand, 25 cm von der Wand, unten	70
„ „ „ 25 „ „ „ „ mitten	72
„ „ „ 25 „ „ „ „ oben	76
„ „ „ Centrum der Kammer, unten	75
„ „ „ „ „ „ mitten	78
„ „ „ „ „ „ oben	80
Zweite Kammer	50
Dritte „	29

Dies zeigt einen Unterschied von 5° zwischen der Mittellinie und einer 25 cm von der Seitenwand entfernten Stelle, so daß 8° zwischen der Mittel-

linie und der Wand herauskommen. Hiernach scheint es, daß der warme Gasstrom in der Mittellinie weniger schnell als an den Wänden fortschreitet, und dies stimmt mit der Thatsache, daß im Centrum der Procentgehalt an SO_2 und O größer, die Reaction also weniger fortgeschritten ist, als nahe an den Seitenwänden in demselben Querschnitt der Kammer. Dies würde sowohl zu der unten zu erwähnenden Theorie von Abraham, wonach die Gase sich in einer Spirallinie fortbewegen, als auch zu derjenigen von Sorel stimmen, wie wir im neunten Capitel sehen werden.

Die erwähnten Beobachtungen zeigen deutlich, daß die chemischen Reactionen eine Temperaturerhöhung hervorbringen, da die Wärme der Gase in der Mitte der ersten Kammer nahe an der Decke selbst diejenige der vom Gloverthurm kommenden Gase übersteigt, trotz der kühlenden Wirkung der Luft an jener 22,5 m von der Vorderwand befindlichen Beobachtungsstelle. Dies wird durch specielle Beobachtungen in dem ersten Theil der Kammer bestätigt, wo die Säurebildung am lebhaftesten ist:

	unten	mitten	oben
10 m von der Vorderwand . . .	80,5°	83°	81°
20 „ „ „ „ . . .	75,0	78	80

Ein besonderes Interesse gewähren auch die Beobachtungen, welche angestellt wurden, um zu ermitteln, welches die Wirkung der Speisung der Kammern mit Wasserdampf und zerstäubtem Wasser sei.

	Dampf	Wasserstaub
Außentemperatur	12°	24°
Rohr vom Gloverthurm	69	73
Erste Kammer, unten	71	73
„ „ mitten	73	75
„ „ oben	76	78
Rohr von der ersten zur zweiten Kammer .	57	68
Zweite Kammer	41	53
Rohr von der zweiten zur dritten Kammer .	36	47
Dritte Kammer	24	31

Bei den Versuchen mit zerstäubtem Wasser war allerdings die äußere Temperatur 12° höher, als bei denen mit Dampf; aber wir haben oben gesehen, daß dies besonders auf die erste Kammer nur wenig Einfluß hat und wir dürfen daher schließen, daß kein merklicher Temperaturunterschied zwischen der Anwendung von Dampf und zerstäubtem Wasser besteht. Alles dies bestätigt den überwiegenden Einfluß der chemischen Reactionen.

Die Curven Fig. 189 bis 193 (a. f. S.) versinnlichen die oben gegebenen Beobachtungen, wobei die Längen der Kammern annähernd wiedergegeben sind. In Fig. 189 bedeutet die dicke Linie die Temperaturcurve für normalen Gang (bei 1,3 cbm Kammerraum) bei 12° Außentemperatur; die punktirte Linie schwachen Gang (1,8 cbm) bei 9° Außentemperatur; die obere schwache Linie Speisung mit zerstäubtem Wasser bei 24° Außentemperatur. Fig. 190 zeigt die in derselben Beobachtungsreihe ermittelten Temperaturen für einen und denselben Quer-

schnitt unten, mitten und oben, wobei die Linien dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Figur haben. Fig. 191 giebt die Temperaturcurven nach der Längsaxe der Kammern, wobei die punktirte Linie die mittlere, die dünne die untere und die dicke die obere Beobachtungsstelle bezeichnet. Hier sieht man sehr klar, wie

Fig. 189.

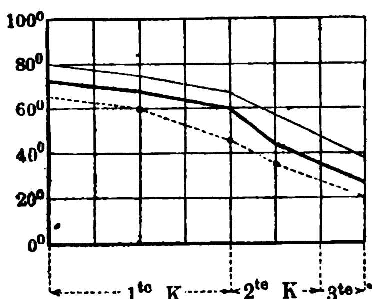


Fig. 190.

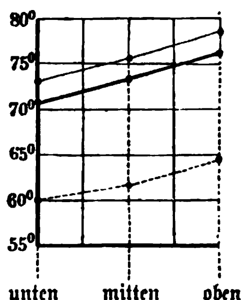


Fig. 191.

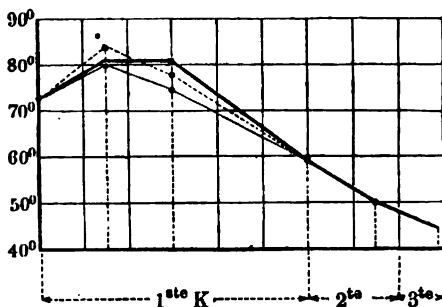
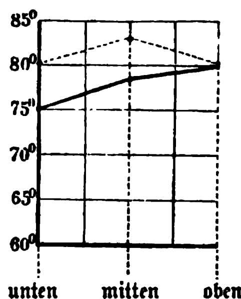
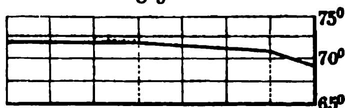


Fig. 192.



die Temperatur durch die chemischen Reactionen erhöht wird; unten und in der Mitte fängt sie im zweiten Viertel der ersten Kammer an zu fallen, aber oben bleibt sie bis zur halben Länge auf ihrer Höhe. Fig. 192 zeigt die Temperaturen auf verschiedenen Höhen in der Mittellinie der ersten Kammer, die dünne Linie 10 m, die dicke 20 m von der Vorderwand entfernt. Fig. 193 zeigt das Steigen der Temperatur von außen nach innen (Abkühlung durch die Wände).

Fig. 193.



Eschellmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 135) hat den verhältnißmäßigen Einfluß von Wasserdampf und Salpeter auf die Kammertemperatur zahlenmäßig geprüft. Wenn man die Tropfsäure der ersten Kammer = 57° B. annimmt, so entspricht dies der Verbindung: H_2SO_4, $2\,H_2O$ (Mol. = 134) oder einer Entwickelung von 53480 + 9418 = 62898 W.-E. für 134 g dieser Säure. Die 54 g Wasserdampf von 125° C., welche zur Bildung von H_2SO_4, $2\,H_2O$ erforderlich sind, entsprechen 34809 W.-E. Wir wollen nun

annehmen, daß mehr Dampf zugeführt wird, und wir nehmen einen äußersten Fall an, nämlich die Bildung von $H_2SO_4, 3H_2O$. Dies bedeutet weitere 18 g Wasserdampf von 125° = 11 603 W.-E., während die Reaction: $H_2SO_4, 2H_2O + H_2O$ noch 1729 W.-E. entwickelt. Wir müssen jedoch von den obigen 34 809 W.-E. die einer Kammertemperatur von 50° entsprechende Wärmemenge von 50,087 W.-E. für jedes Gramm Wasser, welches in dem Product zurückbleibt, also 2704, abziehen, und gelangen nun zu folgenden Zahlen. Die Bildung von

$H_2SO_4, 2H_2O$ giebt aus 62 898 + 32 105 = 95 003 W.-E.
$H_2SO_4, 3H_2O$ „ „ 95 003 + 10 702 + 1729 = 107 434 W.-E.

Nimmt man an, daß das in die Kammer eintretende Gas 6 Vol. SO_2 in 100 Gas enthalte, so hat man im ersten Falle 3 × 6 Vol. H_2O eingeführt und das Gesammtvolum auf 118 erhöht, im zweiten Falle 4 × 6 Vol. H_2O = 124 Gesammtvolum. Wir haben daher

für 118 Vol. eine Wärmeentwickelung von 95 003 W.-E., 1 Vol. = 805
„ 124 „ „ „ „ 107 434 „ 1 „ = 867

Nehmen wir nun die Kammertemperatur = 50°, die Außentemperatur = 15° an, so muß der Unterschied von 35° durch obige Reactionen hervorgebracht werden. Das Verhältniß 805 : 867 = 35 : 37,6 zeigt uns, daß die Einführung eines so großen Dampfüberschusses, daß das Wasser in der Schwefelsäure um ein ganzes Molecül vermehrt wird (und die Tropfsäure von 57 auf 51° B. sinkt), nur einen Unterschied von 2,6° in der Kammertemperatur macht. Die Maximalschwankungen, welche durch Wechsel in der äußeren Temperatur hervorgebracht werden, selbst im Sommer, wo sie am größten sind, fand man nie über 5° steigend. — Andererseits werden folgende Bemerkungen über den Einfluß der Salpeterzufuhr auf die Kammertemperatur gemacht. Zwei Kammersysteme, welche fast gleiche Mengen von Pyrit brannten, erhielten ihren Salpeter ausschließlich in Form von Nitrose aus den Gay-Lussacthürmen, und daher in continuirlicher Weise, während aller frischer Salpeter in einem dritten größeren System durch zweistündige Beschickung eines Salpeterofens mit festem Nitrat eingeführt wurde. Die beiden kleineren Systeme zeigen keine größeren Temperaturschwankungen, als die von der äußeren Luft veranlaßten, nämlich von 50 bis zu 53°; aber das große System zeigt eine regelmäßige Schwankung von 48 auf 68°, wobei die niedrigste Temperatur unmittelbar vor dem Einsetzen von frischem Salpeter auftritt, wenn die erste Kammer am schwächsten mit Salpeter versehen ist, und die Temperatur nach dem Einsetzen von Salpeter langsam ansteigt. Die Thermometer waren bei einer Entfernung von 6,6 m vom Gaseintrittsrohr eingesetzt; die Temperatur des Gases beim Eintritt war 35°. Die Verschiedenheit zwischen dem kleinen, continuirlich mit Salpeter gespeisten und dem großen, intermittirend gespeisten Systeme kann keiner anderen Ursache zugeschrieben werden, als eben der Art der Speisung mit Salpeter. Diese wurde endgiltig durch einen Versuch erwiesen, bei dem ein Einsatz von Salpeter ausgelassen wurde, so daß das betreffende Kammersystem nur noch mit ein wenig Nitrose im Gloverthurm,

etwa einem Fünftel der richtigen Menge von Salpeter, gespeist wurde. Hier stieg die Temperatur der mit 35° eintretenden Gase nur auf 41°; die Concentration der Tropfsäuren sank sehr rasch, eine Menge Schwefligsäure entwich aus den Gay-Lussacthürmen und der Kammergang wurde ganz unregelmäßig, bis nicht nur der fehlende Einsatz von Salpeter nachgeholt, sondern noch ein weiterer Zusatz zum Ersatz des in Stickoxydul verwandelten gemacht worden war. — Eschellmann's Versuche sprechen sehr für die continentale Methode der Speisung der Kammern mit Salpetersäure.

Sorel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 271) findet zwischen der Temperatur an der Vorderwand und Hinterwand der Kammer, 1,5 m über dem Boden gemessen, nur einen Unterschied von 2°, was dadurch erklärt wird, daß die durch die chemischen Reactionen entwickelte Wärme den Gasen nur langsam durch Ausstrahlung von den Wänden entzogen wird. Der Raum zunächst an den Wänden ist natürlich am wenigsten warm (vergl. S. 434); von hier nach dem Inneren der Kammer zu steigt die Temperatur schnell an und erreicht in vielen Fällen ein Maximum in einer Entfernung von 10 bis 15 cm von der Wand; hierauf sinkt sie zuerst und steigt dann wieder langsam gegen die Kammermitte zu an. Leider wurden nicht sehr viele Beobachtungen angestellt; wir führen hier diejenige Reihe an, welche am vollständigsten ist, wobei nach Sorel's eigener Bemerkung die Temperatur in Folge der Sommerhitze außerordentlich hoch war:

Dicht an der Bleiwand	78,5 bis 79,7°
2 cm von der „	84,0
4 „ „ „ „	91,0
6 „ „ „ „	95,25
8 „ „ „ „	95,25
10 „ „ „ „	98,3
12 „ „ „ „	97,3

Sorel glaubt, daß diese Temperaturunterschiede sehr für Abraham's Theorie über den Weg der Gase in der Kammer sprechen (s. u.); auch macht er einen höchst wichtigen Gebrauch davon in seiner eigenen Theorie der Schwefelsäurebildung.

Wir müssen noch eine abnorme, zuweilen beobachtete Erscheinung erwähnen, nämlich ein schnelles Sinken der Temperatur der ersten Kammer, während diejenige der letzten Kammer weit über die normale Höhe steigt. Dies geht stets Hand in Hand damit, daß die Farbe der Gase blasser wird, zuerst vorn, dann auch hinten, so daß selbst die letzte Kammer ganz grau werden kann. Zu gleicher Zeit condensirt sich eine Menge Flüssigkeit an den Glasglocken oder Laternen. Schließlich kann die hinten unoxydirt fortgehende Menge von Schwefligsäure so hoch steigen, daß die Nitrose im Gay-Lussacthurm denitrirt wird und das entweichende Stickoxyd beim Zusammentreffen mit der äußeren Luft dicke rothe Wolken bildet. Dieser Zustand wird durch alle Ursachen hervorgebracht, welche den normalen Proceß stören, also Mangel an Salpeter, Mangel oder Ueberschuß an Dampf oder Luft; alle diese wirken dahin, daß der Proceß zurückgehalten wird, so daß die erste Kammer zu wenig, und die letzte zu viel Arbeit verrichtet.

Eine Untersuchung der Zusammensetzung der Gase beim Eintritt und Austritt, der Stärke und des Salpetergehalts der Tropfsäuren ꝛc. wird dahin führen, die Ursache der „Krankheit“ zu localisiren und das richtige Gegenmittel anzuwenden. Meist muß neben allen anderen Mitteln eine frische Dosis Salpeter gegeben werden, um die Temperatur der ersten Kammer hinauf und diejenige der letzten Kammer hinab zu bringen, das heißt, das Maximum der Production auf seinen richtigen Platz in dem ersten Theile des Systems zu verlegen. Wenn es nicht möglich ist, eine genügende Menge von frischem Salpeter in die Kammer hineinzubringen, so muß man die Pyritbrenner zurückhalten, um den Betrag von Schwefligsäure in der Kammeratmosphäre zu verringern. Auf alle Fälle sind die Anzeigen des Thermometers in der letzten Kammer sehr wichtig; wenn es über den normalen Punkt ansteigt, so ist das Verhältniß der Schwefligsäure zu den Salpetergasen in dem Wasserdampf sicher unrichtig, und Abhilfe sollte sofort erfolgen, ehe das Uebel überhand nimmt.

Tiefe der Säureschicht.

In England und anderwärts ist es ein allgemeiner Glaube der Praktiker, daß die Tiefe der Säureschicht am Boden der Kammer die Vollständigkeit und Regelmäßigkeit des Kammerprocesses beeinflußt. Nach ihrer Meinung wird das beste Ausbringen und der regelmäßigste Betrieb nur dann erzielt, wenn eine gehörig tiefe Säureschicht, sage 22 cm, in der Kammer steht. Ich selbst habe in der Praxis diesen Glauben getheilt, ohne aber einen positiven Beweis dafür anführen zu können. Im Gegensatz dazu leugnet ein erfahrener Säurefabrikant, G. Delplace, durchaus den angeblichen Vortheil einer tiefen Säureschicht. Er mußte einmal eine Kammer (mit am Boden angelötheten Seitenwänden) ohne alle Säure in Betrieb setzen; man konnte die Tropfen beim Hinabfallen auf das Blei plätschern hören. Trotzdem war das Ausbringen und der Salpeterverbrauch (1 Thl. $NaNO_3$ auf $3\,H_2SO_4$) so günstig wie in jedem anderen Falle. Man darf auch nicht übersehen, daß eine große Tiefe der Säureschicht den nutzbaren Kammerraum verringert. Ich muß also erklären, daß dieser Punkt doch wohl nicht als ganz feststehend anzusehen ist. Daß eine tiefe Säureschicht einigermaßen als Regulator für Schwankungen in der Stärke und dem Salpetergehalt der Säure dienen wird, ist selbstverständlich.

Schlußbemerkung.

Bei der Ueberwachung des Processes darf man niemals vergessen, daß ein und dasselbe Symptom durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden kann. So kann die Abnahme der Stärke der sich bildenden Schwefelsäure sowohl durch Verminderung ihrer Production als auch durch Vermehrung der Menge des Wasserdampfes in Folge zu starker Heizung des Dampfkessels verursacht werden. Eine Hemmung des Zuges kann ebensowohl durch Abnahme der Schwefelsäurebildung als auch durch atmosphärische Einflüsse oder durch Verstopfung der Röhren und Canäle, die zur Führung der Gase dienen, hervorgebracht werden.

Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure wird durch Mangel an Luft in Folge eines zu geringen Zuges und auch durch großen Ueberschuß von Luft in Folge eines zu starken Zuges beeinträchtigt. Derselbe Fehler entsteht nicht nur in Folge eines Ueberschusses von Wasserdampf, durch dessen Verdichtung aus dem Gasgemenge Salpetersäure niedergeschlagen wird, sondern auch durch Mangel an Wasserdampf, wodurch dem Gasgemenge salpetrige Säure in Verbindung mit Schwefelsäure als Nitrosylschwefelsäure entzogen wird, und in allen diesen Fällen nimmt die Stärke der entstehenden Schwefelsäure ab. Gerade darin, daß bei der Darstellung der Schwefelsäure eine gewisse Wirkung durch mehrere verschiedene Ursachen hervorgebracht werden kann, liegt der Grund, weshalb diese Fabrikation recht viel Umsicht und Erfahrung beansprucht.

Vertheilung der Gase und Verhältniß der Bildung der Säure in den verschiedenen Theilen des Bleikammersystems.

Die folgenden Beobachtungen und Betrachtungen besitzen weit mehr als nur ein theoretisches Interesse. Sie hängen innig mit den Fragen zusammen, welches die beste Form der Bleikammern ist, ob man Berührungsoberflächen für die bessere Condensation der Säure außer bloßem Kammerraume anbringen soll, was die wirkliche Arbeitsleistung der verschiedenen Theile des Bleikammersystems ist, ob diese Arbeitsleistung auf vortheilhafterem Wege erreicht werden kann u. s. w. Diese Fragen mußten allerdings schon früher ziemlich ausführlich behandelt werden (S. 331, 336, 343, 347) und sie werden auch die Theorie der Schwefelsäurefabrikation (neuntes Capitel) beeinflussen.

Die von H. A. Smith in seinem Schriftchen: „Ueber die Chemie der Schwefelsäurefabrikation“ (London 1873; ins Deutsche übersetzt, mit vielen oft widerlegenden Zusätzen, von Fr. Bode) angestellten Versuche sind ganz und gar unzuverlässig, wie schon an mehreren Orten (S. 331 und 431) angeführt und namentlich in der 1. Aufl. d. W., S. 260 ff. ausführlich nachgewiesen worden ist. Sein Schluß, daß die Hauptmenge der Säure in den Kammern dicht bei der Oberfläche der Bodensäure erzeugt und condensirt wird, ist von keinem anderen Beobachter bestätigt worden und wir halten uns dabei nicht weiter auf, um so weniger, als er in directem Widerspruch mit seinen eigenen Gasanalysen steht.

Hasenclever (A. W. Hofmann's Bericht über die Wiener Ausst. I, 178) brachte Bleischalen an verschiedenen Stellen seiner Kammern an, mit 30 cm darüber befestigten Deckeln und fand dann, daß an allen Stellen der Kammer ungefähr dieselbe Säuremenge gebildet werde. (Dies läßt sich allerdings nicht endgiltig auf diesem Wege nachweisen, da die Schalen als Contactoberflächen wirken; vergl. S. 343 ff. und 441.)

Mactear (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 224) hat eine ausführliche Reihe von Beobachtungen über die Vertheilung und Condensation der Gase in den Bleikammern veröffentlicht. So weit sie sich darauf erstrecken, den Punkt zu entscheiden, an welcher Stelle der Kammer die Bildung der Säure hauptsächlich stattfindet, sind sie für uns nutzlos, da sie auf das unrichtige Princip, die auf Schalen von bestimmter Oberfläche sich verdichtende Säuremenge zu messen,

gegründet sind. Es ist oft gezeigt worden, und zwar auch von Mactear selbst in demselben Aufsatze, daß feste (oder flüssige) Oberflächen in den Kammern einen intensiv verdichtenden Einfluß auf die Säure haben, was bedeutet, daß der aus unsichtbar kleinen Tröpfchen zusammengesetzte Nebel beim Anstoßen an solche Oberflächen zu großen Tropfen zusammenfließt und sich auf den Schalen verdichtet; daher entspricht die von den Schalen ablaufende Säure nicht derjenigen, welche in dem Raume darüber gebildet worden ist, sondern einer viel größeren Menge, welche zum Theil, und vielleicht größtentheils, in einiger Entfernung von der Stelle, wo sich die Schale befindet, entstanden ist, wie vor allem aus dem Folgenden hervorgeht.

Naef (Chem. Ind. 1885, S. 287) hat sehr deutlich gezeigt, wie wenig man sich darauf verlassen kann, die Menge der in einem speciellen Theile der Kammer gebildeten Säure mittelst Auffangungsschalen (Säuretischen) zu messen. Die von den früheren Beobachtern zu Grunde gelegte Annahme ist die, daß die Schalen sämmtliche in dem senkrecht darüber befindlichen Raume gebildete Säure sammeln. Wäre dem so, so würde man fast gar keine Säure finden, wenn die Schale bedeckt wird. Wenn jedoch die Tropfen in schiefer Richtung fallen, so wird eine gewisse Menge von Säure gefunden werden und diese Menge sollte im Verhältniß zu der Entfernung zwischen Schale und Deckel stehen. Aber selbst dies ist nicht der Fall. Naef stellte in der Kammer auf einer Seite eine offene Schale, auf der anderen Seite eine Schale mit einem etwas breiteren Deckel auf, welcher in veränderlichem Abstande davon aufgehängt war. Das Ergebniß wöchentlicher Durchschnitte war folgendes. Die Schale sammelte, wenn der Deckel 30 cm darüber aufgehängt war, genau so viel Säure als die offene, und selbst als der Deckel nur 10 cm über der Schale aufgehängt wurde, war die Säuremenge noch beinahe ebenso groß, wie bei der offenen Schale. Wiederholte Beobachtungen hatten immer wieder dasselbe Ergebniß. Diese überraschende Erscheinung läßt sich nicht durch schiefen Fall der Tropfen erklären, denn dann müßten sie in einem Winkel von 20° fallen, was sich selbst bei stürmischer Bewegung, wie sie in den Kammern überhaupt nie vorhanden ist, nicht einstellen würde. Die einzige Erklärung, zu welcher eine Menge von Beobachtungen, auch diejenigen von Mactear, führen, ist die, daß die Schwefelsäure nach ihrer Bildung in Form eines sehr feinen Nebels besteht, welcher sich nur sehr langsam in Form von wirklichen Tropfen niederschlägt und von den Gasen durch große Entfernungen hin fortgetragen wird, aber sich sofort zu wirklichen Tropfen verdichtet, wenn er gegen feste (oder vielleicht auch flüssige) Oberflächen anstößt. Daher setzt sich die Säure gar nicht am Orte ihrer Bildung in flüssiger Form ab, sondern erst weiter hinten und zwar in sehr verschiedenen Mengen, je nach den Oberflächen, welche sie antrifft. Daher stammen auch die anscheinenden Widersprüche zwischen den Ergebnissen der Gasanalysen und denjenigen der Messungen der auf den Säuretischen verdichteten Säure. Die letztere Beobachtungsmethode ist ganz werthlos für die Entscheidung der Frage, wie die chemischen Reactionen fortschreiten; dies kann man nur mit Hilfe von Gasanalysen studiren. Diese Methode setzt voraus, daß die Gase in einem bestimmten Querschnitt der Kammer ziemlich gleichmäßig gemischt sind; aber daß dem so ist, beweisen sowohl die Analysen von Lunge und

Naef (s. u.), als auch diejenigen von Mactear selbst. Die Thatsache, daß fast ebensoviel flüssige Säure auf den nahe der Decke wie auf den nahe am Boden aufgestellten Schalen aufgefunden wird, erklärt sich leicht aus Abraham's Theorie der Spiralbewegung der Gase (s. u.), von der sie in der That eine nothwendige Folgerung ist.

Wir können daher Mactear's Folgerung nicht zustimmen, wonach die Hauptmenge der Säure im oberen Theile der Kammer gebildet wird. Dies stimmt nicht einmal zu seinen eigenen Analysen der Kammergase und noch weniger mit seinem weiteren Schlusse (a. a. O. S. 228), daß es vor allem erforderlich sei, reichlichen Kammerraum zu geben, wobei es auf die Form der Kammer nicht ankomme. Das Argument, daß die sich bildende und auf den Boden der Kammer fallende Schwefelsäure die Gase verdrängen und nach oben drängen müsse, ist ungiltig, denn das Volum der sich bildenden Säure ist mehrere hundert Male kleiner als das der bei ihrer Bildung betheiligten Gase, so daß die erwähnte Wirkung unmerklich klein sein muß.

Sehr interessant sind Mactear's Beobachtungen über das Verhältniß, in welchem die Säure in verschiedenen Theilen der Kammer gebildet wird. Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Gase in den verschiedenen Theilen eines Kammersystems, das mit Glover- und Gay-Lussacthürmen versehen war, berechnet aus einer Menge von Beobachtungen. (Im Original sind die Zahlen bis zur dritten Decimalstelle der Procente angegeben, aber wir beschränken sie auf eine Decimalstelle, da die Beobachtungen selbst bis zu dieser Stelle nicht genau genug sind. Der Salpeter ist im Original sämmtlich als N_2O_4 berechnet, was sicher unrichtig ist, und wenn wir an die Unvollkommenheit der früheren analytischen Methoden dafür denken, so müssen wir überhaupt die Zahlen für Salpeter mit allem Vorbehalt aufnehmen.)

	Gase beim Eintritt in								
	den Gloverthurm	erste Kammer	zweite Kammer	dritte Kammer	vierte Kammer	fünfte Kammer	sechste Kammer	den Gay-Lussacthurm	Austrittsgas
SO_2	6,3	6,3	4,5	2,6	1,4	0,7	0,3	0,03	0,03
O nöthig für SO_3	3,2	3,2	2,2	1,3	0,7	0,35	0,11	—	—
N entspr. dem Fe_2O_3 u. SO_3	45,6	45,2	46,6	48,0	48,9	49,4	49,7	49,9	50,0
O im Ueberschuß	9,4	9,4	9,7	10,0	10,2	10,3	10,3	10,4	10,4
N „ „	35,5	35,8	36,9	38,0	38,7	39,1	39,4	39,5	39,3
N_2O_4	—	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,01

Die nächste Tabelle giebt die verhältnißmäßige Verdichtung von Säure in den sechs auf einander folgenden Kammern.

Nummer der Kammer	Säure gemacht Tons	H_2SO_4 in der gemachten Säure Tons	Ueberschuß an Wasser Tons	Procent der in jeder Kammer gemachten H_2SO_4
1	23,52	19,89	3,63	32,20
2	22,59	18,68	3,91	30,26
3	20,35	14,89	5,46	24,11
4	10,23	4,35	5,88	7,04
5	5,84	3,09	2,75	5,00
6	2,19	0,86	1,33	1,39

Die letzte Tabelle, welche wir Mactear entnehmen, zeigt die verhältnißmäßigen Condensationen der einzelnen Kammern verschiedener Kammersysteme.

Kammer 1	31,50	32,20	32,5	38,4	34,1	33,8	52,4	63,9	38,7	78,6	53,9	81,8	26,1	32,0
„ 2	29,27	30,26	24,8	35,2	20,0	42,2	26,4	36,1	33,6	21,4	36,9	17,8	31,3	29,0
„ 3	18,71	24,11	19,3	15,6	19,7	22,6	16,5	—	12,9	—	9,2	—	20,4	17,5
„ 4	10,32	7,04	15,5	6,2	18,1	—	—	—	9,8	—	—	—	11,8	13,7
„ 5	6,45	5,00	5,8	3,2	7,2	—	—	—	3,4	—	—	—	7,9	5,4
„ 6	3,75	1,39	2,1	1,4	0,5	—	—	—	1,6	—	—	—	2,4	2,4
„ 7	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Endrohr	—	—	—	—	—	1,3	4,7	—	—	—	—	0,4	—	—
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Folgende partielle Analysen von Kammergasen, abgesaugt an den Verbindungsröhren, werden von Crowder mitgetheilt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 302):

	Stückkiesöfen		Etagenöfen	
	SO_2	O	SO_2	O
Zwischen Gloverthurm und erster Kammer	6,9	8,0	5,2	11,8
„ erster und zweiter Kammer . .	4,4	7,5	2,4	11,8
„ zweiter und dritter „ . .	1,9	5,7	1,2	10,6
„ dritter und vierter „ . .	0,4	6,1	0,6	10,2
„ vierter und Gay-Lussac	0,3	5,7	0,4	9,3

Aus einer schottischen Fabrik:

	SO_2	O
Zwischen Gloverthurm und erster Kammer	6,32	12,5
„ erster und zweiter Kammer	4,44	11,89
„ zweiter und dritter „	2,63	11,28
„ dritter und vierter „	1,40	10,86
„ vierter und fünfter „	0,70	10,61
„ fünfter und sechster „	0,26	10,46
„ sechster Kammer und Gay-Lussac	0,035	10,38

Eine ausgedehnte Untersuchung über die in den Bleikammern vor sich gehenden Erscheinungen ist von mir zusammen mit Naef in der Fabrik zu Uetikon bei Zürich gemacht worden, wo uns einige Monate lang ein Kammersystem zu diesem Zwecke zur Disposition gestellt wurde. Aus unserem Bericht darüber (Chem. Ind. 1884, S. 5 ff.) habe ich schon mehrere Stellen angeführt, u. a. die Analysenmethoden (S. 304) und die Beobachtungen der Kammertemperaturen (S. 433). Hier sei nur ein sehr kurzer Auszug aus den erhaltenen wichtigen Resultaten gegeben, und darauf verwiesen, daß eine neuerdings von Retter angestellte Untersuchung an im Betrieb stehenden Kammersystemen (Zeitschr. f. angewandte Chem. 1891, S. 4) zu ganz ähnlichen Ergebnissen geführt hat. Das aus drei Kammern bestehende System zu Uetikon ist schon auf S. 433 kurz beschrieben worden. Sie wurden an zwölf verschiedenen Stellen mit vollständigen Sätzen von Absorptionsröhren, großen Aspiratoren und allen anderen Apparaten versehen, welche zur Ausführung der eingehendsten und genauesten Analysen der Kammergase, welche bis dahin gemacht worden sind, dienen konnten[1]).

Der erste von sechs Versuchen bewies entschieden, daß in einem normal arbeitenden Kammersystem, welches reichlich, aber nicht übermäßig mit Salpeter versehen war, die beiden letzten Kammern gar kein Stickstofftetroxyd[2]), sondern ausschließlich Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid) enthielten. Berzelius und später R. Weber und Hasenclever haben behauptet, daß N_2O_3 der wirkliche Sauerstoffüberträger ist, während die meisten anderen Chemiker N_2O_4 dafür ansahen; aber Berzelius warf überhaupt damals noch N_2O_3 und N_2O_4 zusammen, und weder Weber noch Hasenclever, welche natürlich diese beiden Körper scharf unterscheiden, gaben irgend welchen Beweis für ihre Annahme, daß das salpetrige Gas in der Kammer N_2O_3, nicht N_2O_4 ist. Die Beobachtungen von Naef und mir gaben zum ersten Male eine thatsächliche Unterlage für die Behauptung, daß Salpetrigsäure der wirkliche Sauerstoffüberträger in dem Bleikammerproceß ist. Die Annahme, daß das von uns constant als das einzige Stickstoffoxyd in den beiden letzten Kammern gefundene N_2O_3 in Wirklichkeit nichts

[1]) Es ist nicht zu leugnen, daß selbst diese Analysen die wirklichen Thatsachen nicht genau darstellen. Gewisse Veränderungen können und müssen sogar beim Durchstreichen der Gase durch die Absorptionsapparate stattgefunden haben. Im Besonderen ist die Bestimmung des Stickoxyds keine sehr genaue Operation (S. 305). Auch kann man nicht annehmen, daß die angesaugten Gasproben immer den Durchschnitt des betreffenden Theiles der Kammer darstellten, und es war ganz unmöglich, so zu verfahren, daß eine und dieselbe Gasmenge auf ihrem Wege durch die Kammern verfolgt worden wäre. Unsere Analysen können daher nicht den Anspruch erheben, in allen Einzelheiten als maßgebend zu gelten; aber man darf sie sicher als den allgemeinen Gang des Processes darstellend betrachten. Sorel hat unsere Methoden kritisirt, aber keine besseren vorgeschlagen; sein eigenes Verfahren, nur die Tropfsäuren zu analysiren, ist ganz irreführend, da es keinerlei Notiz von dem Verhältniß von Sauerstoff und Stickoxyd in den Gasen nimmt; und wenn er, wie es den Anschein hat, die Reductionskraft der Säuren dadurch maß, daß er eine Lösung von Chamäleon in die Säure einlaufen ließ, so muß er selbst da Salpetersäure gefunden haben, wo keine vorhanden war, wie ich schon 1877 bewiesen habe (Berl. Ber. 10, 1074).

[2]) Um Wiederholungen zu vermeiden, unterscheide ich nicht zwischen NO_2 und N_2O_4, sondern nenne die Mischung immer „Stickstofftetroxyd“, was natürlich dasselbe wie die ungenaue Bezeichnung: „Untersalpetersäure“ bedeutet.

als ein zufälliges Gemisch von 2 NO mit 1 N_2O_4 sei, wird durch die Bedingungen des Falles vollständig ausgeschlossen; denn dann hätte der in großem Ueberschuß vorhandene Sauerstoff wenigstens einen Theil des Stickoxyds während seines Weges durch die Kammern und den Analysenapparat zu N_2O_4 oxydiren müssen, und, was noch wichtiger ist, es ist doch so gut wie unmöglich, daß die Gase durch reinen Zufall immer aus einem mechanischen Gemisch von genau 2 Vol. NO auf 1 Vol. N_2O_4 bestanden haben sollten. Unsere Beobachtungen haben daher mit Klarheit die Thatsache festgestellt, daß in einer normal arbeitenden Kammer kein Stickstofftetroxyd gefunden wird, und dies ist auch von Retter (a. a. O.) vollkommen bestätigt worden. Allerdings war es unmöglich, zwischen den einzelnen Stickstoffoxyden in der ersten Kammer genau zu unterscheiden, da leider keine analytischen Methoden bekannt sind, durch welche dies in Gegenwart der dort vorhandenen großen Menge von SO_2 geschehen könnte; alles was man thun kann, ist, die Stickstoffoxyde entweder als NO und N_2O_3, oder als NO und N_2O_4 zu berechnen. Aber daß nur das Erstere, nicht das Letztere zulässig ist, erhellt aus unseren weiteren Versuchen, welche zeigten, daß selbst dann, wenn auf abnormem Wege N_2O_4 in der letzten Kammer erzeugt worden war, doch die zweite (vorletzte) Kammer nie N_2O_4 enthielt. A priori ist es demnach höchst unwahrscheinlich, daß die erste Kammer, wo die reducirende Wirkung der SO_2 so viel vorherrschender als in der zweiten und dritten Kammer ist, der Stickstoff in einem höheren Oxydationszustande, als in den hinteren Kammern existiren sollte. Es muß daher als Thatsache hingestellt werden, daß das in den letzten Kammern vorhandene Stickstoffoxyd im Wesentlichen Stickstofftrioxyd ist, in der ersten Kammer von Stickoxyd, NO, begleitet.

Bei einer anderen Reihe von fünf Versuchen wurde die Menge des Salpeters weit über das normale Maß hinaus vergrößert, so daß massenhaft gelbe Dämpfe aus dem Gay-Lussacthurm entwichen. Unter diesen anomalen Bedingungen wurde in der dritten, aber nie in der zweiten Kammer Stickstofftetroxyd gefunden. Die Kammern enthalten also Stickstofftetroxyd nur bei abnorm starker Salpeterzufuhr. Die Bildung von N_2O_4 muß als eine secundäre Reaction angesehen werden, welche auf folgendem Wege verursacht wird. Bei abnorm starker Salpeterzufuhr wird die Oxydation von SO_2 zu H_2SO_4 schon in den ersten Kammern fast zu Ende geführt, so weit dies überhaupt angeht (was nie bis zum völligen Verschwinden der SO_2 geht). Daher schwebt sehr wenig Schwefelsäure als Nebel in der letzten Kammer, und existirt daher kein Hinderniß für die Oxydation von NO bis zu N_2O_4, während eine solche, wie wir sehen werden, bei Gegenwart von Schwefelsäure allerdings nicht eintritt. Außerdem ist die in den berührten Fällen noch anwesende Menge von SO_2 so außerordentlich gering (0,0004 bis 0,002 Proc.), daß ihre reducirende Wirkung kaum mehr fühlbar sein kann. Der aus alledem zu ziehende Schluß ist, daß das Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure), welches ja in normal arbeitenden Kammern gar nicht vorhanden ist, keinen wesentlichen Antheil an der Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern haben kann.

(So oft ich in diesem Werke von „normal“ und „abnorm“ arbeitenden Kammern rede, verstehe ich diese Ausdrücke in dem für deutsche und englische

Fabriken geltenden Sinne, d. h. für einen Kammerraum von mindestens 1 cbm pro Kilogramm verbrannten Schwefel. Bei der „Intensivproduction“ einiger französischer Fabriken, welche die Säureproduction bis zu einem Kammerraume von nur 0,75 cbm pro Kilogramm Schwefel treiben, muß man mit einem sehr großen Ueberschusse von Salpeter arbeiten, den man in allen anderen Fabriken „abnorm hoch“ nennen würde, der es aber unter diesen Umständen nicht ist. Dies führt dann zu dem regelmäßigen Auftreten von Stickstofftetroxyd in der letzten Kammer und vielleicht sogar von Salpetersäure in der Nitrose vom Gay-Lussacthurm. Sorel's Angaben über diesen Punkt werden freilich durch den oben S. 444 berührten Fehler in seiner analytischen Methode unsicher gemacht, da dieser Fehler das Verhältniß von Salpetersäure größer als in Wirklichkeit erscheinen lassen muß.)

Weitere Versuche von Naef und mir erwiesen folgende wichtige Thatsachen: 1. Selbst bei abnorm niedrigem Sauerstoffgehalt der Austrittsgase (4 Proc.) tritt die Bildung von N_2O_4 ein, wenn ein Ueberschuß von Salpeter in die Kammern eingeführt wird. 2. Selbst bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt der Austrittsgase (8,18 bis 9,19 Proc.) wird kein N_2O_4 gebildet, wenn die Zufuhr von Salpeter normal gewesen ist. Dies zeigt, daß die in die Kammern eingeführte Luftmenge gar keinen Einfluß auf die Bildung von Stickstofftetroxyd hat, welche vielmehr ausschließlich durch einen Ueberschuß von Salpeter veranlaßt wird.

In unserer Arbeit folgen dann Versuche über den Verlust an Stickstoffverbindungen, welche später erwähnt werden sollen, und dann Versuche über die Vertheilung der Gase und den Fortschritt des Kammerprocesses. Für diesen Zweck waren acht Sätze von Absorptionsapparaten an verschiedenen Theilen der Kammer angebracht, von denen immer drei auf einmal arbeiteten; an jedem Orte wurden immer mindestens 20 Liter Gase angesaugt, und der Versuch ging durch fünf bis sechs Stunden fort. Es wurden fünf vollständige Versuchsreihen der Art durchgeführt, welche sowohl die normale Arbeit als die Arbeit bei Mangel an Salpeter in den Kammern in sich begriffen. Es würde zu weit führen, die Einzelheiten der Analysen zu geben; sie erwiesen folgende Thatsachen. Wenn die Kammern normal arbeiten, nimmt der Gehalt der Gase an SO_2 rasch ab und ist in der Mitte der ersten Kammer schon von 7 Proc. auf 1,7 bis 1,9 Proc. gefallen, so daß etwa 70 Proc. der SO_2 in Schwefelsäure verwandelt worden sein muß. Von hier bis zum Ende der ersten Kammer tritt nur sehr wenig Wirkung ein, und nur 4 Proc. der ursprünglich anwesenden SO_2 werden hier oxydirt. Beim Eintritt in die zweite Kammer belebt sich die Reaction plötzlich von Neuem, und in der Mitte dieser Kammer enthält das Gas nur noch 0,2 bis 0,4 Proc. SO_2, indem bis dahin wieder 20 Proc. der ursprünglichen SO_2 absorbirt worden sind. Von hier an bis zum Ende des Systems geht die Oxydation sehr langsam vor sich und nie bis zu dem Punkte, daß alle SO_2 absolut verschwunden wäre. Die Curven, Fig. 194 und 195, zeigen dies sowohl für den normalen Betrieb (dicke Linie), als auch bei mangelndem Salpeter (dünne Linie). Die Abscissen entsprechen der Länge der Kammern, die Ordinaten der procentischen Umwandlung von SO_2 in H_2SO_4. Auch ist eine punktirte (wirkliche) Curve angegeben, welche

den Fortschritt der Oxydation gemäß Hurter's Theorie (neuntes Capitel) anzeigt, und welche weit besser mit dem normalen Gange übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung zeigt sich noch besser in Fig. 195, welche die Beobachtungen an einem anderen, dazwischen liegenden Orte der Kammern versinnlicht.

Diese Versuche haben zum ersten Male eine später durch alle ähnlichen Beobachtungen bestätigte Thatsache aufgedeckt, deren ganze Bedeutung im neunten Capitel klar werden wird, nämlich die, daß die Umwandlung der SO_2 zu H_2SO_4 bis zur Mitte der ersten Kammer sehr schnell vor sich geht, dann sehr stark nachläßt, aber beim Uebertritt der Gase in die nächste Kammer eine plötzliche Belebung erfährt. Damals erklärten wir diese Thatsache nur durch eine bessere Mischung der Gase, aber wir werden sehen, daß diese Erklärung durch andere und vielleicht noch wichtigere Betrachtungen ergänzt werden sollte.

Die von uns zu Uetikon gemachte Beobachtung, daß die Reactionen, nachdem sie in dem hinteren Theile der ersten Kammer nachgelassen haben, plötzlich wieder

Fig. 194.

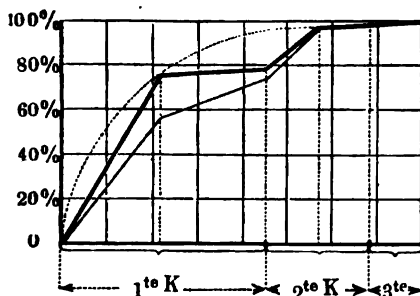
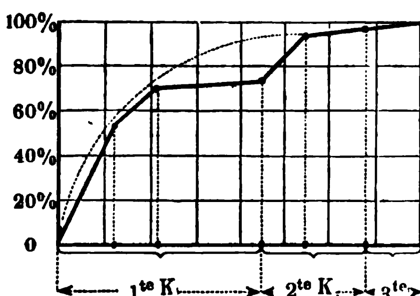


Fig. 195.



aufleben, sobald die Gase in die nächste Kammer eintreten, ist durch spätere Beobachtungen von Naef in Widnes (Chem. Ind. 1885, S. 285), von Schertel in Freiberg (ebend. 1889, S. 80), von Sorel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 270) und von Retter (ebend. 1891, S. 4) bestätigt worden und muß nunmehr als eine feststehende Thatsache angesehen werden, woraus Folgerungen für die Theorie des Bleikammerprocesses im neunten Capitel gezogen werden sollen. Hervorzuheben ist namentlich auch die ausführliche Versuchsreihe, welche von Schertel und Hübner in der Muldener und Halsbrücker Hütte durchgeführt worden ist (Sächs. Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen 1890, S. 138 ff.). Obwohl die Ergebnisse bei den, mit sehr armen und wechselnd zusammengesetzten Gasen, ohne Gloverthurm, arbeitenden Kammern keineswegs in allen Beziehungen als normal angesehen werden können, so erweisen sie doch ganz unzweideutig das Erlahmen der Reactionen in der hinteren Kammerhälfte und ihre sprungweise Belebung beim Eintritt in eine neue Kammer.

Eine weitere Versuchsreihe erstreckte sich auf die Frage, bis zu welchem Grade die Gase in ihrem Fortschreiten durch die Kammern sich mischen. Zu diesem Zwecke wurden die Gase gleichzeitig an drei Orten, welche

in derselben Verticallinie in der Längswand der ersten Kammer lagen, abgesaugt und analysirt mit folgenden Ergebnissen (a = oben, b = mitten, c = unten).

	1			2			3			4			5		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
O . .	9,63	10,37	8,45	5,15	5,62	5,18	6,68	6,07	6,04	5,98	—	5,42	6,37	6,27	6,27
N . .	89,90	88,89	90,64	92,05	92,26	92,47	91,28	91,84	91,90	92,64	—	93,27	91,77	91,70	91,76
SO_2 .	0,47	0,73	0,91	2,28	1,99	2,18	1,86	1,94	1,88	1,20	—	1,20	1,86	2,03	1,97
NO .	—	—	—	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	—	0,06	—	—	—
N_2O_3	—	—	—	0,10	0,09	0,11	0,12	0,09	0,12	0,12	—	0,14	—	—	—

Die hier gefundenen Unterschiede zwischen a, b und c erscheinen doch nur unbedeutend.

Für die folgenden Versuche wurden drei Bleiröhren durch die Kammerdecke in der Mittellinie durchgeführt, auf demselben Querschnitt, wo die drei Punkte *a*, *b* und *c* an der Seitenwand angebracht waren; die drei inneren Röhren reichten bis zu denselben Höhen wie die Punkte *a*, *b* und *c* herab. An allen sechs Punkten wurden gleichzeitig Gasanalysen gemacht, mit folgenden Ergebnissen:

		a oben		b mitten		c unten	
		innen	außen	innen	außen	innen	außen
Versuch A.:	O	7,34	7,12	7,76	7,36	6,93	7,39
	N	90,43	91,07	89,98	90,78	90,71	90,85
	SO_2	2,03	1,66	2,08	1,67	2,18	1,58
	NO	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10	0,10
	N_2O_3	0,12	0,08	0,11	0,09	0,07	0,08
Versuch B.:	SO_2	2,20	1,96	2,03	1,82	2,07	1,93

Auch hier sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase weit geringer als man früher annahm. Im Besonderen zeigte sich, entgegen den früheren Theorien, die SO_2 oben, mitten und unten fast gleichmäßig vertheilt. Jedoch muß bemerkt werden, daß ausnahmslos erheblich weniger SO_2 in der Nähe der Kammerwand, als im Centrum der Kammer gefunden wurde. Hierauf wurde von uns schon damals (a. a. O. S. 17) aufmerksam gemacht; wir führten ausdrücklich an, daß die Reaction zwischen SO_2 und O in der Nähe der Kammerwandungen entschieden stärker als im Centrum vor sich geht. Eine volle Erklärung dieser Thatsache wurde erst einige Jahre später durch Sorel's Theorie (neuntes Capitel) gegeben.

Eine letzte Beobachtungsreihe an drei über einander liegenden Stellen im ersten Viertel der ersten Kammer zeigte:

	Versuch A.			Versuch B.		
	oben	mitten	unten	oben	mitten	unten
O	6,59	6,26	6,79	5,89	6,07	5,81
N	90,34	90,13	90,14	90,70	90,31	90,86
SO_2	3,07	3,61	3,07	3,41	3,62	3,33

Die Eintrittsgase hatten 6,6 Proc. SO_2 enthalten, so daß an dieser Stelle, 9 m von der Vorderwand der Kammer entfernt, schon 50 Proc. der SO_2 verschwunden waren.

Alle diese Versuche (mit denen die auf S. 433 ff. beschriebenen Temperaturbeobachtungen zusammenstimmen) beweisen, daß die Gase innerhalb der Kammer sich sehr schnell mischen, welches auch die Ursache hiervon sei, daß aber diese Mischung keine vollkommene ist; es findet sich immer mehr SO_2 in dem centralen Theil der Kammer, als an der Außenseite, oder oben und unten. Retter (a. a. O.) bestätigt dies.

Es muß besonders betont werden, daß die Unterschiede zwischen den Analysen der verschiedenen Gasproben weit größer sind, als sich durch die Ungenauigkeit der Methoden oder durch Analysenfehler erklären läßt. Sie beweisen entschieden, daß an verschiedenen Stellen desselben Querschnittes mehr SO_2, an gewissen mehr O, an gewissen mehr Salpeter und, wie man ohne den allermindesten Zweifel hinzufügen kann, an gewissen Stellen mehr Feuchtigkeit als an anderen Stellen desselben Querschnittes vorhanden ist. Wer immer die Schwierigkeit der vollständigen Mischung zweier Gasströme bei Versuchen in kleinem Maßstabe kennen gelernt hat, wird dies für selbstverständlich ansehen. Diejenigen daher, welche (wie früher Schertel und Sorel) behaupten, daß die Analysen von Naef und mir eine vollkommen gleichförmige Zusammensetzung der Gase in demselben Querschnitt der Kammer erweisen, und welche daraus die Nutzlosigkeit einer innigeren Mischung schließen, sind ganz und gar im Unrecht, da jene Behauptung eben irrig ist; Schertel's neuere Beobachtungen (Sächs. Jahresb. 1890, S. 144) erweisen gerade auch die keineswegs vollkommene Mischung der Gase durch den ganzen Querschnitt der Kammer hindurch.

Die Beobachtungen von Naef und mir, sowie die späteren von Retter haben alle die verschiedenen Theorien widerlegt, nach denen der Schwefelsäurebildungsproceß entweder hauptsächlich in der Nähe des Kammerbodens (H. A. Smith) oder unmittelbar unter der Decke (Mactear) stattfinde. Sie sind aber vollkommen vereinbar mit Sorel's Theorie (neuntes Capitel), welche eine stärkere Säurebildung in der Nähe der Kammerwandungen voraussetzt und mit derjenigen von Abraham (Dingl. polyt. Journ. 1882, 245, 216) über die Art des Weges, welchen die Gase in den Kammern zurücklegen. Nach Widerlegung der von Schwarzenberg geäußerten Meinung, nach der die Pyritofengase sofort an die Kammerdecke steigen und dann allmälig in fast horizontalen Schichten niedersinken sollen, giebt Abraham seine eigene Ansicht wie

folgt. Das Pyritofengas begegnet beim Eintritt in die erste Kammer einer Gasmischung, deren Temperatur und Zusammensetzung sich nur wenig von seiner eigenen unterscheidet, und breitet sich daher über den ganzen Vordertheil der Kammer von oben nach unten aus, worauf es durch den Zug in der Kammer langsam über deren ganzen Querschnitt fortgeführt wird. Auch die Bildung der Schwefelsäure findet regelmäßig und gleichmäßig an allen Punkten eines bestimmten Querschnittes (im rechten Winkel zur Längsaxe der Kammer) statt, erst langsam, dann schneller. [Dies ist doch wohl nicht richtig, wenn Sorel's Theorie gelten soll.] Die durch die Reaction entwickelte Wärme erhöht die Temperatur im Inneren, während diese Wärme an den Seitenwänden und der Decke durch Ausstrahlung entzogen wird. Dies verursacht einen Unterschied in der Temperatur und der Dichte der Gase, welcher nothwendigerweise zu deren Aufsteigen im Centrum des Längsschnittes, und ihrem Herabsinken an den Kammerwänden führen muß. Da die Ursache dieser Temperaturdifferenz eine constant wirkende ist, so geht die eben beschriebene Bewegung durch die ganze Länge der Kammer hindurch und wird nur an den Endwänden modificirt, sowohl durch deren abkühlende Wirkung als durch die durch die Verbindungsröhren hervorgebrachte Concentration des Gasstromes. Daher schreiten die Gase in senkrechten Schichten im rechten Winkel zu der Längsaxe der Kammer von vorn nach hinten fort; aber jedes einzelne Gasmolecül beschreibt eine Spirallinie, deren Axe mit der Längsaxe der Kammer parallel ist.

[Dies ist natürlich nur ein allgemeiner Ausdruck für den Weg der Gase in der Kammer, welcher durch besondere Umstände örtlich abgeändert wird; aber es erklärt die annähernde Gleichförmigkeit der Zusammensetzung der Gase und der Temperaturen, wie sie von Naef und mir, von Retter und selbst von Mactear beobachtet worden ist; Abraham's Vorstellung kann also als eine Annäherung an die Wahrheit angesehen werden.]

Es wird gewöhnlich von Praktikern angenommen, daß die Kohlensäure einen sehr schädlichen Einfluß in den Bleikammern ausübt, und namentlich aus diesem Grunde hält man den aus den Steinkohlen ausgelesenen Kies für ein sehr schlechtes Material zur Schwefelsäuredarstellung (S. 29). Wenn dem so ist, so versteht man um so leichter, warum die Vorschläge zur Füllung der Bleikammern mit Koks erfolglos gewesen sind (S. 344). Was der Grund davon sein soll, ist noch nicht klar. Manche Praktiker nehmen an, daß die Kohlensäure Schichten bildet, welche die innige Berührung der Gase mit einander und mit der Bodensäure hindern; aber es sind mir keine directen Beobachtungen über diesen Punkt bekannt, außer in einem Falle, wo mit einer an kohlensauren Salzen reichen Blende gearbeitet wurde und wo man durch viele Gasanalysen fand, daß sich die Kohlensäure in den Ecken und anderen „todten" Plätzen anhäufte, während der Hauptstrom des Gases viel weniger Kohlensäure enthielt. Dieser Gegenstand sollte näher untersucht werden, da doch anderwärts keine Schwierigkeiten aus dieser Quelle bemerkt werden. So ist mir eine böhmische Fabrik bekannt, in welcher ein 10 Proc. Bitumen enthaltendes Material gebrannt wird. Auch die Gasreinigungsmasse bringt zuweilen durch die ihr anhängenden theerigen Substanzen

viel Kohlensäure in das Kammergas. In einem mir bekannten Falle enthält das Röstgas aus Gasschwefel etwa 5 Proc. SO_2 und 4 bis 5 Proc. CO_2, das Kammeraustrittsgas 7 bis 8 Proc. O; das Ausbringen an Schwefelsäure ist normal, der Salpetersäureverbrauch allerdings hoch; aber letzteres kommt sicher zum Theil, möglicherweise ganz auf die Rechnung von unzureichendem Gay-Lussacraum. Auch ist nicht zu übersehen, daß eine ziemliche Anzahl von (sämmtlich kleinen) Schwefelsäurefabriken in England ganz oder vorzugsweise den Kohlen-Schwefelkies (coal-brasses) brennt, allerdings vermuthlich mit schlechtem Ausbringen.

Untersuchung der Austrittsgase von den Bleikammern.

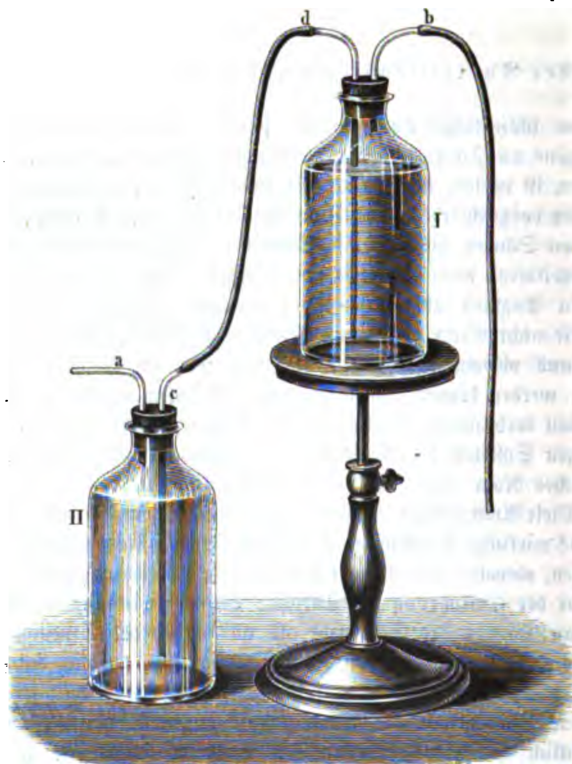
Abgesehen von der schließlichen Controle des Processes durch häufige Ermittelung des Ausbringens an Säure und des Verbrauches von Salpeter, wovon wir später reden werden, ist es sehr wünschenswerth und wird es in der That in England durch das Gesetz vorgeschrieben, eine Controle über die in die Atmosphäre entweichende Menge von Säuren auszuüben. Soweit es sich um Gasverluste durch Ausblasen der Pyritöfen, beim Einsetzen von Salpeter, durch Lecke in den Kammern u. s. w. (in England als „low-level escapes“ zusammengefaßt) handelt, kann man diese nicht direct abschätzen; gerade diese Gasverluste werden am ehesten bemerkt, und obwohl sie den in der unmittelbaren Nachbarschaft Befindlichen sehr lästig werden können, so machen sie doch kaum je einen erheblichen Procentsatz auf den verbrannten Schwefel aus. Anders verhält es sich mit den am Ende des ganzen Systems in die Atmosphäre entweichenden Gasen, ob sie nun durch ein einfaches Rohr oder durch einen Gay-Lussacthurm oder durch den Kamin abziehen. Diese Austrittsgase können einen beträchtlichen Fabrikationsverlust und zugleich eine wirkliche Belästigung für einen ziemlich großen Umkreis um die Fabrik veranlassen, obwohl letzteres meist nur zeitweise und bei ungünstigem Wetter stattfindet. Vor der Einführung der Salpeter-Wiedergewinnung müssen diese Verluste sowohl an Säuren des Schwefels als an solchen des Stickstoffes viel größer als jetzt gewesen sein, da die ganze Arbeitsweise unvermeidlich dahin führen mußte; aber dies läßt sich nicht ganz sicher feststellen, da früher keine Beobachtungen über den Säuregehalt der Austrittsgase angestellt wurden und gegenwärtig alle ordentlich geleiteten Fabriken den Salpeter wiedergewinnen. In diesem Falle sind die Verluste nicht so groß, aber es bestehen trotzdem solche, und zwar in größerem Maße, als man früher vermuthete. Unter den Ersten, welche die Aufmerksamkeit darauf lenkten, daß es nothwendig sei, die Austrittsgase regelmäßig auf ihren Säuregehalt zu prüfen, waren Mactear (Chem. News **36**, 49) und G. E. Davis (ebend. **41**, 188).

Eine solche Controle ist in England seit 1881 unvermeidlich, da das Gesetz vorschreibt, daß die Menge der aus einem „Alkali-Werk“ entweichenden Säuren des Schwefels ein Maximum von 4 Grains pro Cubikfuß (= 9,2 g pro Cubikmeter), berechnet als SO_3, nicht übersteigen darf. Ueber Stickstoffsäuren oder Stickoxyd sind keine Vorschriften gemacht, vermuthlich, weil die davon aus einem „Alkali-Werk“ entweichenden Mengen nie so groß sind, um einen öffentlichen

Uebelstand auszumachen; aber für den Fabrikanten selbst ist es um so wichtiger, zu wissen, wie viel Salpeter er in dieser Form verliert, und es verursacht auch nicht viel mehr Mühe, dies gleichfalls zu ermitteln.

Die Berichte der Regierungsinspectoren zeigen, daß der wirkliche Säureverlust durch die Austrittsgase aus Schwefelsäurefabriken weit unter dem vom Gesetze gestatteten Maximalbetrage ist, nämlich im Durchschnitt aller Werke 1887 1,50, 1888 1,49, 1889 1,37, 1890 1,28, 1891 1,32 Grains pro Cubikfuß.

Fig. 196.



Zur Controle der Säureverluste kann man zwei Methoden anwenden, nämlich entweder die Anstellung mehrerer Einzelversuche während des Tages, oder aber die continuirliche Absaugung von Gas durch eine Reihe von Absorptionsapparaten, und Messung des durchgegangenen Gasvolums. Daß das erstere System nicht zuverlässig genug ist, liegt auf der Hand; auf die Nachtarbeit ist es überhaupt kaum anwendbar. Daher ist in den meisten Fabriken mit Recht das continuirliche System eingeführt worden, wozu häufig der von Mactear vorgeschlagene, sehr vollständige Apparat (beschrieben a. a. O.) benutzt wird. Er besteht aus einer Wasserluftpumpe zum Ansaugen der Gase, einer Anzahl von Absorptionsröhren und einer Gasuhr zur Messung des rückständigen Gases. Das Ganze mit Hähnen und Verbindungsröhren ist in einem verschlossenen Schrank untergebracht, so daß kein Unberufener etwas daran ändern kann. Die Gasuhr hat einen Index, welcher so gestellt ist, daß man durch eine Beobachtung von einer Minute die Geschwindigkeit der Absaugung pro Stunde ablesen und diese danach leicht reguliren kann. Mactear schlug damals Aetznatron und Ammoniak zur Absorption vor, welche nachher mittelst Chamäleon auf SO_2 titrirt werden sollten; aber dies muß ganz falsche Resultate liefern, die weit unter der Wirklich-

keit stehen, da Natriumsulfit durch den fortwährend durchstreichenden Sauerstoff rasch oxydirt wird.

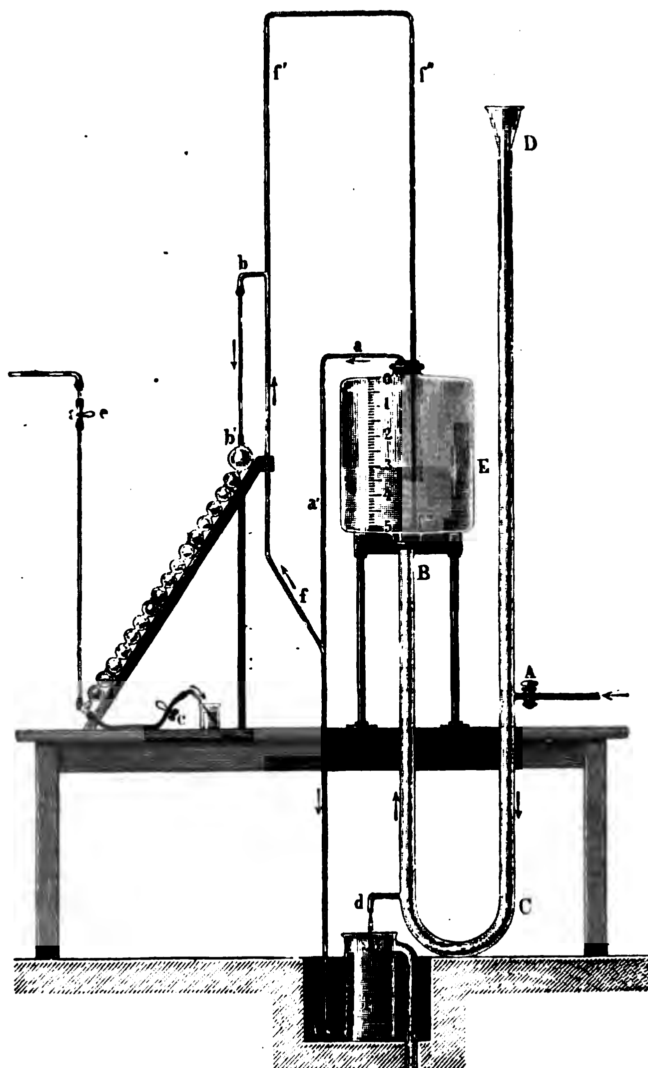
Mactear's Apparat ist sehr gut, aber sehr kostspielig; auch kommt ein so empfindlicher Apparat, wie es eine Gasuhr ist, in solcher Nähe von Säuredämpfen gar leicht in Unordnung. Daher hat man meist billigere und einfachere Formen von Absorptionsapparaten angenommen. Einer der einfachsten ist in Fig. 196 gezeigt. Er besteht aus zwei Glasflaschen, I und II, die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen sind, durch den ein Knierohr (*a, b*) geht, welches gerade unter dem Stopfen endigt, und ein anderes (*c, d*), welches bis zum Boden reicht. Die Röhren *c* und *d* sind durch einen Gummischlauch mit einander verbunden; ein anderer Schlauch verbindet entweder *a* oder *b* mit den Absorptionsapparaten. Eine der Flaschen, z. B. I, wird so aufgestellt, daß ihr Boden noch höher als die Spitze von II kommt. Wenn man nun *b* mit dem Absorptionsapparat verbindet und einen Augenblick an *a* saugt, so fängt der durch *c, d* und dem Kautschukschlauch gebildete Heber an zu laufen, wobei Gas durch *b* angesaugt wird. Wenn das Wasser aus I abgelaufen ist, nimmt man den Schlauch von *b* ab, kehrt die Stellung der Flaschen um, so daß jetzt II höher steht, und verbindet *a* mit dem Schlauche, ohne die Verbindung zwischen *c* und *d* anzurühren. Gewöhnlich fängt der Heber von selbst wieder zu laufen an; sonst setzt man ihn durch Saugen bei *b* in Thätigkeit. Die Menge des aus den Flaschen jedesmal auslaufenden Wassers wird ein- für allemal bestimmt.

Der soeben beschriebene Apparat hat den Nachtheil, daß Aufsicht nöthig ist, um die Flaschen jedesmal umzustellen, was für eine continuirliche Probe unbequem ist. Wenn man diese ohne Gasuhr ausführen will, so empfiehlt es sich, ein großes Gefäß von etwa 100 Liter Inhalt anzuwenden, welches 24 Stunden lang ohne Aufsicht functioniren kann. Man kann es aus Glas, Thon oder mit Blei gefüttertem Holz machen; am besten ist es cylindrisch, mit einem Wasserstandsrohr versehen und zur Regulirung des Ausflusses nach dem Princip einer Mariotte'schen Flasche eingerichtet, wie sie S. 368 beschrieben ist. Die von Younger im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 347 beschriebene Form bietet keine besonderen Vortheile dar.

Ein sehr guter Apparat ist von W. Strype in Trans. New Chem. Soc. 1880, **4**, 357 beschrieben worden. Wir beschreiben ihn ausführlich mit zwei Zeichnungen, Fig. 197 und 198 (a. f. S.), welche ihn in verschiedenen Stellungen zeigen; aber selbstredend lassen sich viele Einzelheiten ohne Schaden für das Princip abändern. Fig. 197 zeigt ihn, wenn man ihn mit Wasser beschickt und die alte Lösung entfernt; Fig. 198 während der Arbeit selbst. Das Meßgefäß *E* hält ungefähr 130 Liter. Es wird durch den Hahn *A* und das Rohr *CB* mit Wasser beschickt; dieses Rohr ist auf der anderen Seite bis *D* in die Höhe geführt, um den dadurch gegebenen Maximaldruck beim Füllen nie zu überschreiten. Das nach jeder Operation in *E* zurückbleibende Gas entweicht beim Wiederfüllen durch $a a' a''$ in das niedriger stehende Gefäß *F* unter einem Drucke von etwa 30 cm Wasser, und da das Rohr $a a'$ mittelst $f b b'$ mit dem Kugelrohr communicirt, so wird beim Oeffnen des Quetschhahns *c* durch den Druck der ausgetriebenen

Luft die alte Absorptionslösung ausgetrieben, wie es Fig. 197 zeigt. Wenn *E* voll und die Kugelröhre leer ist, wird der Hahn *A* geschlossen. Das überschüssige Wasser tropft nun aus *d* ab, wodurch alle Verbindungen entleert werden und der

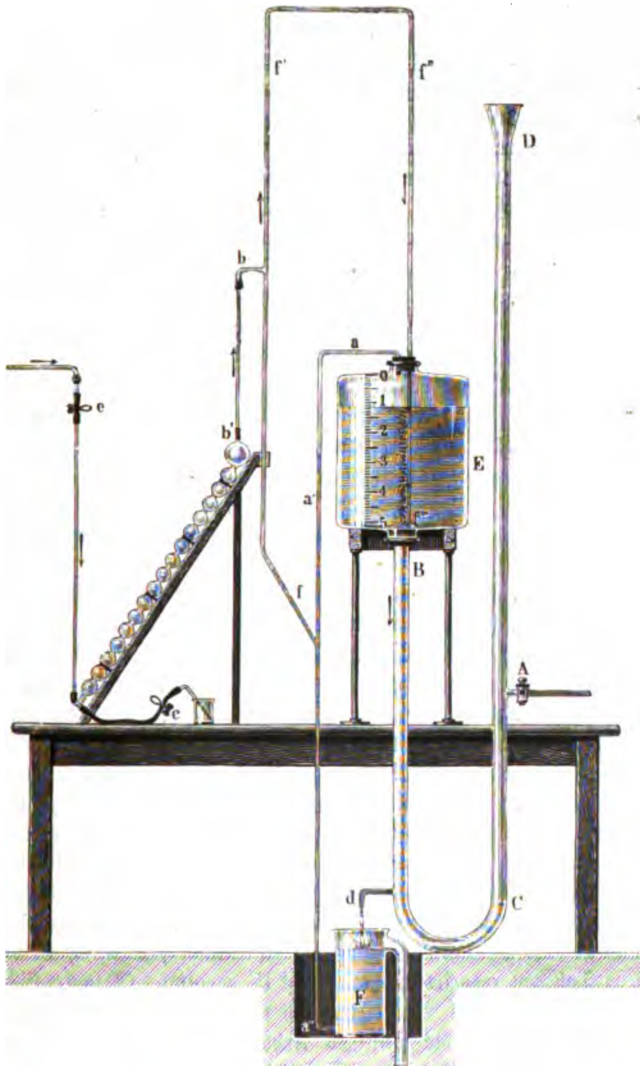
Fig. 197.



in Fig. 198 gezeigte Zustand hergestellt wird. Sobald man die Quetschhähne *c* und *e* (welcher letztere mit den Kammern communicirt) schließt, hört das Ausfließen auf und stellt sich im Apparate ein Gleichgewicht ein, entsprechend der geringen Luftverdünnung, welche durch die Wassersäule von *E* bis zu dem offenen

Röhrchen *d* bedingt wird. Jetzt öffnet man den Hahn *c*, nachdem man den Schlauch in ein die Absorptionslösung enthaltendes Becherglas getaucht hat, worauf die Lösung durch die Luftverdünnung in das Kugelrohr eingesaugt wird.

Fig. 198.



Dann schließt man den Hahn *c* und öffnet *e* so weit als nöthig, um Gas aus den Kammern anzusaugen, welches durch das Kugelrohr und die Röhren $b'bf'f''f'''$ in das Meßgefäß *E* geht. Da f''' bis auf dessen Boden reicht, so wird der Ausfluß nach dem Mariotte'schen Princip ein gleichförmiger sein. Das Rohr

aa'a'' muß hydraulisch abgeschlossen sein, damit der Ausfluß gleichförmig bleibt; dies wird folgendermaßen bewirkt. Wenn man das Wasser bei *A* anstellt, um *E* zu füllen, so läuft das Wasser aus *aa'* aus, und wenn es bis zu dem schiefen Rohre *f* gekommen ist, kommt Luft in dieses und die kleine Menge Wasser in *f* läuft ebenfalls ab. Ohne diese Einrichtung würde jedesmal beim Füllen des Apparates etwas Wasser in die Kugelröhre getrieben werden.

Die Verhältnisse und Stellungen der einzelnen Theile sind im richtigen Maßstabe gezeichnet, und sollten genau so angenommen werden. Der Absorptionsapparat besteht aus 30 Kugeln von 28 mm Durchmesser, zusammengesetzt aus drei mit Kautschukröhren verbundenen Sätzen von je 10 Kugeln; die Beschickung von 300 ccm nimmt 22 der Kugeln ein, und läßt in jeder etwas freien Raum. Oben ist noch eine große Kugel von 10 cm Durchmesser, um die im Falle zu schnellen Anstellens heraufspritzende Lösung aufzufangen. Zur Absorption verwendet man 100 ccm Normalnatronlösung, verdünnt auf 300 ccm, und mit Lackmus oder Methylorange ꝛc. gefärbt. Das Ablaufrohr *d* ist immer offen; es ist nur eng, aber doch weit genug, um das aus *E* ablaufende Wasser abzuführen und somit eine constante Luftverdünnung zu erhalten.

Der Apparat wird am besten ganz aus Glas mit Kautschukverbindungen gemacht; doch kann man das Meßgefäß *E* auch aus Eisen oder Blei mit Wasserstandsrohr und Bleiröhren zur Verbindung machen. Man überzeugt sich, ob Alles dicht schließt, indem man nach Füllung des Apparates die Hähne *c* und *e* schließt, wo dann aus *d* nichts auslaufen soll. Beim Füllen läuft das Wasser aus *d* frei aus, aber da dieses Rohr nur eng ist, so stört es die Füllung von *E* so gut wie gar nicht.

Welches System des Aussaugens der Gase man auch befolgen möge, so muß man sie doch durch gewisse Lösungen durchstreichen lassen, um die Gase so vollständig wie möglich zu absorbiren. Die verschiedenen Säuren des Schwefels werden zusammen bestimmt, ebenso diejenigen des Stickstoffs, ohne auf den Oxydationsgrad zu achten. Folgende Vorschriften geben im Ganzen die von dem Englischen Sodafabrikantenverein 1878 veröffentlichten wieder.

Man nimmt eine über 24 Stunden laufende continuirliche Probe der aus dem Austrittsrohr der Gay-Lussacthürme entweichenden Gase ab, indem man jede Stunde wenigstens einen Cubikfuß (27 Liter) mittelst irgend eines constant wirkenden Aspirators absaugt und das Volum des Gases = *V* mittelst Aichung des Aspirators oder einer Gasuhr bestimmt. Das Volum *V* wird auf 0° C. und 760 mm durch die bekannten (u. a. in der 1. Aufl. d. W., Bd. II, S. 921 bis 931 und in dem „Taschenbuch für Sodafabrikation", 2. Aufl., S. 36 bis 45 abgedruckten) Tabellen reducirt und wird jetzt *V'* genannt. (Das englische Gesetz schreibt 60° F. und 30 Zoll Barometerstand vor, doch ist der dadurch bedingte Unterschied geringer, als die sonstigen Fehlerquellen und kann vernachlässigt werden.) Um Vergleichungen zu gestatten, wird in den Angaben auch der Kammerraum für die verbrannte und in die Kammern gehende Menge Schwefel vermerkt, wobei man nicht die Thürme, wohl aber die Kanäle (tunnels) mitzählt; auch wird der Abstand des Probirloches von dem Punkte, an welchem die Gase den Gay-Lussacthurm verlassen, angegeben. Der Absorptionsapparat besteht

aus vier Flaschen oder Röhren, welche jede nicht unter 100 ccm Flüssigkeit bei einer Füllhöhe von 75 mm fassen. Die Oeffnung der Einlaßröhren soll nicht über 0,5 mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm Normalnatronlauge (31 g im Liter), die vierte 100 ccm Wasser. Die Natronlauge muß frei von Stickstoffsäuren sein. Die Gase werden probirt 1) auf Gesammtsäure, angegeben in Grains SO_3 pro Cubikfuß (oder Gramm pro Cubikmeter); 2) auf Säuren des Schwefels; 3) auf Säuren des Stickstoffs, beide angegeben in Grains S resp. N pro Cubikfuß (Gramm pro Cubikmeter). Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man vereinigt den Inhalt aller vier Flaschen, wobei man so wenig Waschwasser wie möglich anwendet, und theilt ihn in drei gleiche Theile, wovon einer als Reserve zurückbleibt. Das erste Drittel titrirt man mit Normalschwefelsäure (49 g H_2SO_4 im Liter) zur Bestimmung der Gesammtsäure; die Zahl der zur Neutralisirung gebrauchten Cubikcentimeter Säure nennt man x. Das zweite Drittel gießt man langsam in eine warme, stark mit Schwefelsäure angesäuerte Chamäleonlösung; ein kleiner Ueberschuß der letzteren muß noch vorhanden sein, und muß später reducirt werden, indem man Schwefligsäurelösung bis zu eben sichtbarer Röthung zusetzt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren in Salpetersäure umgewandelt und kein Ueberschuß von SO_2 ist vorhanden. Die Salpetersäure bestimmt man durch ihre Wirkung auf Eisen. 25 ccm einer Lösung von 100 g krystallisirtem Eisenvitriol und 100 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem Liter Wasser werden in einen Kolben gegeben, 20 bis 25 ccm reine concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, das Ganze erkalten gelassen und das vorher mit Chamäleon behandelte Gemisch zugesetzt. Der Kolben wird durch einen mit Glasröhren versehenen Kork verschlossen und ein Strom Kohlensäure durchgeleitet, welche außen unter Wasser entweicht, um den Eintritt von Luft zu verhindern. Zuerst wird auf diesem Wege mittelst eines constant wirkenden Kohlensäureapparates die Luft ausgetrieben; dann werden die Lösungen eingebracht und der Inhalt des Kolbens so lange zum Kochen erhitzt, bis die durch die Bildung von Stickoxyd verursachte dunkle Färbung in Hellgelb übergegangen ist. Dies dauert $^1/_4$ bis 1 Stunde, je nach der vorhandenen Menge von Salpetersäure und dem Ueberschuß von Schwefelsäure. Das nicht oxydirte Ferrosulfat wird mit einer halbnormalen Chamäleonlösung titrirt (d. h. einer solchen, welche 0,004 Sauerstoff pro Cubikcentimeter abgiebt); die verbrauchte Zahl Cubikcentimeter nennt man y. Da der Titer der Eisenlösung sich ziemlich schnell ändert, so muß man sie täglich probiren, indem man mit derselben Pipette, welche für die oben beschriebene Operation dient, 25 ccm herausnimmt und die zu ihrer Oxydation nöthige Menge Chamäleonlösung bestimmt, welche man z nennt. Die gesuchten Größen findet man durch folgende Gleichungen:

A.	B.
1. Gesammtsäure in Gramm pro Cubikmeter	Dieselbe in Grains pro Cubikfuß
$SO_3 = \frac{0,120\ (100 - x)}{V^1}$	$SO_3 = \frac{1,852\ (100 - x)}{V^1}$

A.	B.
2. Schwefel in Gramm pro Cubikmeter	Derselbe in Grains pro Cubikfuß
$S = \frac{0{,}008\,(600 - 6\,x - z + y)}{V^1}$	$S = \frac{0{,}12346\,(600 - 6\,x - z + y)}{V^1}$
3. Stickstoff in Gramm pro Cubikmeter	Derselbe in Grains pro Cubikfuß
$N = \frac{0{,}007\,(z - y)}{V^1}$	$N = \frac{0{,}10803\,(z - y)}{V^1}$

Wenn man die besondere Bestimmung der Stickstoffsäuren bei Seite lassen will, welche übrigens von dem englischen Gesetze gar nicht verlangt wird, so kann man die obigen Vorschriften sehr vereinfachen. Man braucht nur den auf S. 296 und 301 gezeigten Apparat zur Untersuchung der Kiesofengase auf Säuren des Schwefels oder einen der unten zu erwähnenden Absorptionsapparate anzuwenden, den man mit 100 ccm Normalnatronlauge füllt, die mit Phenolphtaleïn gefärbt ist, und welche später zurücktitrirt wird. Das Phenolphtaleïn wirkt ebenso bei SO_2 wie bei SO_4H_2; aber auch bei CO_2, weshalb die Natronlauge so frei wie möglich von kohlensaurem Salz sein muß. Zur Berechnung kann obige Formel Nr. 1 dienen, wenn man sie mit 3 dividirt, also:

$$SO_3 = \frac{0{,}040\,(100 - x)}{V^1}.$$

Es ist keineswegs gleichgiltig, was für eine Gestalt man den Absorptionsgefäßen giebt. Bei Anwendung von gewöhnlichen Flaschen mit einfachen unter die Flüssigkeit reichenden Glasröhren ist die Absorption oft unvollständig, selbst wenn man mehrere Flaschen der Art hinter einander anwendet, was ziemlich starken Druck verursacht. Wenn man sehr enge Eintrittsröhren anwendet, wie es S. 457 vorgeschrieben ist, so wird die Absorption besser, aber doch nicht vollständig. Die bei organischen Elementaranalysen angewendeten Kalikugeln kann man hier nicht gut brauchen, weil sie sich nicht leicht ohne Verlust entleeren lassen. Dies geht sehr gut bei den Mitscherlich'schen Kugelröhren, Fig. 199, an, von denen aber mindestens drei oder vier hinter einander angewendet werden müssen. Die Todd'schen Röhren, Fig. 200, unterscheiden sich sehr wenig von den Mitscherlich'schen. Die Form Fig. 201, wo das Eintrittsrohr unten geschlossen und mit vielen kleinen Nadelöffnungen versehen ist, dient ebenfalls sehr gut. Weit besser als alle diese Formen sind aber schiefe Kugelröhrensysteme von mindestens 10, besser 15 Kugeln, ähnlich den in Fig. 197 und 198 dargestellten 30 Kugelröhren, am besten in der Form Fig. 202. Diese haben sich noch besser als die von mir modificirten Pettenkofer'schen Röhren, Fig. 203, bewährt, und dürfen als die besten Absorptionsapparate hingestellt werden, neben den zum Auswaschen nicht ganz so bequemen, mit Glasperlen gefüllten Röhren. Meist genügt eine einzige dieser Zehn-Kugelröhren.

Stickoxyd ist fast immer in den Austrittsgasen enthalten, und bleibt auch nach dem Durchgange durch die beschriebenen Absorptionsapparate noch darin. Man kann es bestimmen, wenn man bei den S. 456 ff. beschriebenen Absorptionsapparaten für Säuren noch eine Kugelröhre von der Form Fig. 202 vor dem

Aspirator einschiebt. Diese wird mit 30 ccm Halbnormal-Chamäleon und einigen Cubikcentimetern Schwefelsäure beschickt. Nach 24 stündigem Durchgehen des

Fig. 199.

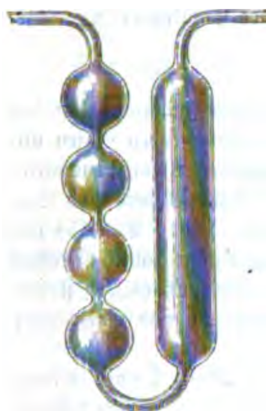


Fig. 200.



Fig. 201.



Fig. 202.

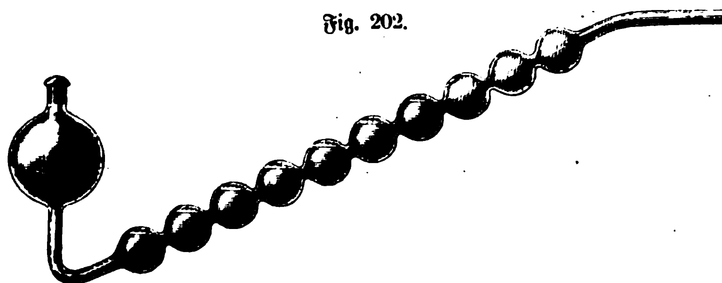
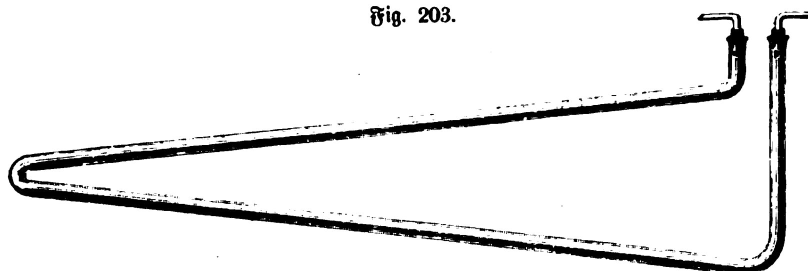


Fig. 203.



Gases leert man den Apparat aus, spült nach, setzt 50 ccm der S. 457 erwähnten Eisenvitriollösung zu, welche $2x$ Chamäleon entspricht, und titrirt die entfärbte

Lösung mit Chamäleon zurück. (Wenn in dem Absorptionsrohre ein Niederschlag von Mangandioxyd vorhanden ist, spült man das Rohr mit einem Theile der Eisenlösung aus.) Die zuletzt gebrauchte Menge Chamäleon nennt man u. Das Stickoxyd hat nun gebraucht: $(30 + u - 2z)$ Cubikcentimeter Chamäleon, und ist demnach ausgedrückt in Grammen Stickstoff pro Cubikmeter Austrittsgas: $N = \frac{0{,}007\,(30 + u - 2z)}{3\,V^1}$.

Die Austrittsgase können zu Zeiten recht viel Stickoxyd enthalten, ohne daß es auffällt, da sich das NO bei Gegenwart von viel verdünnenden Gasen nur langsam oxydirt. Dies macht auch einige der vorgeschlagenen Absorptionsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd oder ein Gemisch von starker Schwefelsäure und Salpetersäure, unbrauchbar, wie ich schon 1881 (Chem. Ind. 1881, S. 345) und eingehender (mit Marchlewski) im Jahre 1890 nachgewiesen habe. Deshalb blieb ich damals bei dem von mir vorgeschlagenen angesäuerten Chamäleon stehen; aber auch dieses erheischt die bestmöglichen Absorptionsapparate und einen langsamen Gasstrom.

Die von Lovett (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 210), Davis (Chem. News **41**, 188) und Pringle (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 58) beschriebenen Apparate und Methoden besitzen keine Vorzüge vor den beschriebenen.

Das in dem Aspirator zurückbleibende Gas, welches eine von Säuren befreite Durchschnittsprobe der Tagesarbeit vorstellt, wird sehr zweckmäßig zur Bestimmung des Sauerstoffes im Austrittsgase benutzt. Die Methoden dafür sind schon auf S. 302 beschrieben worden, und wir erwähnen hier nur, wie man diese Sauerstoffbestimmung benutzen kann, um die Menge des verbrannten Schwefels in Grammen pro Liter der Austrittsgase zu berechnen, woraus sich durch Vergleich mit den in diesen enthaltenen Säuren des Schwefels der Verlust an letzteren ergiebt. Man kann dabei folgende Formel anwenden:

$$(20{,}95 - a) \times 0{,}009637 \times \frac{1}{1{,}00367\,t} \times \frac{h}{760} = x,$$

deren Herleitung ich in Dingl. polyt. Journ. **226**, 634 gegeben habe. Es bedeutet darin a den Sauerstoffgehalt des Austrittsgases in Procenten, t die Temperatur derselben, h den Luftdruck in Millimetern, x die Menge des gesammten verbrannten Schwefels in Grammen pro Liter der Austrittsgase; wenn man die wirklich gefundene Menge damit vergleicht, so ergiebt sich die Procentzahl des Verlustes von selbst. Man wird dabei beachten müssen, daß nur der Kammergang selbst auf die beschriebene Weise controlirt wird und eine bedeutende Menge Schwefel in den Abbränden verloren gehen kann.

Achtes Capitel.

Die Wiedergewinnung der Salpetergase.

Die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen, welche in dem aus der letzten Kammer noch austretenden Gasgemische von Stickstoff und etwas überschüssigem Sauerstoff vorhanden sind, ist schon früher als eine für die rationelle Schwefelsäurefabrikation durchaus nöthige Maßregel erwähnt worden, welche nicht nur mindestens zwei Drittel des Salpeters, sondern auch ganz erheblich (ein Viertel bis ein Drittel) des Kammerraumes erspart, das Ausbringen an Schwefelsäure erhöht und das Entweichen von sauren Dämpfen in die äußere Luft verhindert. Es existiren dafür mehrere Wege, welche sämmtlich, mit Ausnahme einer einzigen Methode, nur eine kurze Besprechung verdienen. Die einzige wirklich durch die große Fabrikpraxis bewährte und, nach merkwürdig langer Zeit, aber schließlich ganz allgemein von allen gut geleiteten Fabriken eingeführte Methode ist die von Gay-Lussac schon 1827 vorgeschlagene, nämlich die Absorption der Salpetergase durch starke Schwefelsäure.

Die chemischen dabei in Betracht kommenden Thatsachen, nämlich das Verhalten der Oxyde und Säuren des Schwefels und Stickstoffes zu einander, sind im dritten Capitel, S. 132 ff. ausführlich erörtert worden. Hier haben wir es mit den technischen Mitteln zu thun, die man anwenden kann, um den größten Theil der in den Kammeraustrittsgasen enthaltenen Salpetergase wiederzugewinnen. Wir erinnern daher nur an folgende Reactionen. Mäßig concentrirte Schwefelsäure absorbirt aus Gasgemischen kein Stickoxyd, außer wenn Sauerstoff dabei ist, wo dann natürlich höhere Stickoxyde gebildet werden. Salpetrige Säure wird unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure absorbirt nach der Formel:



$$2\,H_2SO_4 + N_2O_3 = 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O.$$

Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure) wird absorbirt unter Bildung sowohl der eben erwähnten Verbindung, wie auch von Salpetersäure:



$$H_2SO_4 + N_2O_4 = SO_2(OH)(ONO) + HNO_3.$$

Nitrosylschwefelsäure wird zersetzt schon durch Wasser allein:



$$2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3,$$

oder durch Wasser und Schwefligsäure:



$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Der gewöhnlichste Apparat zum Aufhalten der Salpetergase vermittelst concentrirter Schwefelsäure ist der von Gay-Lussac 1827 dazu

zuerst angewendete Koks-Thurm, welcher mit vollstem Rechte allgemein mit dem Namen seines Erfinders bezeichnet wird. Die Leichtigkeit, mit der man durch Hilfe dieses Apparates nicht allein mindestens zwei Drittel des sämmtlichen Salpeters ersparen, sondern auch noch andere sehr bedeutende Vortheile erzielen kann, hätte, wie man meinen sollte, kurze Zeit nach Bekanntwerden der Erfindung eines so berühmten Chemikers zu ihrer allgemeinen Einführung führen sollen. Aber höchst merkwürdiger Weise wurde nicht nur Gay-Lussac's Erfindung überhaupt im Jahre 1842 zum ersten Male (in Chauny) ausgeführt, sondern man mußte auch noch vierzig Jahre nach seiner Erfindung sagen, daß die Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken den Gay-Lussac'schen Apparat, oder überhaupt irgend welchen Salpetergas-Aufhalter, nicht besaßen, und daß manche, die ihn früher angelegt hatten, ihn sogar wieder abgeschafft hatten!

Die Schuld daran trug der Umstand, daß man damals nur die Denitrirung der Nitrose durch Verdünnung kannte, und daß man meinte, die Kosten der Concentration, der Säurehebung etc. betrügen beinahe ebenso viel als die Ersparniß an Salpeter. Daß diese Ersparniß, welche man übrigens meist zu gering (auf die Hälfte) anschlug, nicht der einzige Vortheil des Absorptionsthurmes sei, das wollte damals den Fabrikanten nicht einleuchten. Erst die große Theuerung des Chilisalpeters, welche von 1868 bis 1870 eintrat, führte wieder auf den Gegenstand zurück, und da man auch um diese Zeit auf dem Continent die Zusammensetzung der Kammergase, den Kammerraum etc. genauer zu studiren anfing, wobei die Vortheile eines Ueberschusses von Salpetergasen in den Kammern, damit also zugleich des Absorptionsapparates für diesen Ueberschuß, in die Augen sprangen, so begann man solche Thürme wieder anzulegen, um so mehr als einzelne Fabriken dieselben überhaupt nie aufgegeben hatten und sich dabei sehr gut standen.

In England, wo man sich weniger mit der Theorie befaßte, war inzwischen eine andere praktische Erfindung gemacht worden, welche die einzige wesentliche Schattenseite des Gay-Lussac'schen Absorptionsthurmes, die Nothwendigkeit der Säureconcentration, vollständig aus dem Wege schaffte, nämlich der Gloverthurm. Während vor 20 Jahren noch sehr wenige Fabriken in England überhaupt ihre Salpetergase absorbirten, haben sich seitdem allmälig alle größeren und besseren Fabriken dazu entschlossen, den Gay-Lussac'schen Absorptionsthurm, und zwar fast immer verbunden mit dem Glover'schen Denitrirungsthurm, einzuführen. Daß es noch einzelne Ausnahmen geben mag, ist sehr wahrscheinlich; wir reden aber hier nur von einigermaßen rationell geleiteten Fabriken. So absprechend und zugleich so völlig unbekannt mit dem Wesen des Gay-Lussac-Apparates, wie dies z. B. H. A. Smith noch im Jahre 1873 war (s. Bode's Uebersetzung, S. 82), waren schon damals wenige englische Fabrikchemiker. Seine Behauptung, daß der Gay-Lussacthurm nur aus „Nachlässigkeit" hervorgegangen sei, weil man bei größerer Vorsicht gar keinen Verlust an Stickstoffverbindungen zu haben brauche, zeigt, daß ihm gar nicht bekannt war, warum man denn absichtlich mit einem Ueberschusse von den letzteren arbeitet, den man dann wieder absorbiren muß, nämlich um schweflige Säure vollständig zu oxydiren. Sofort nachher stellt er Speculationen an, ob man denn auf irgend welche Weise die in „der Mehrzahl der Fabriken" verloren gehende

schweflige Säure nutzbar machen könnte — eine Frage, welche beim Arbeiten mit dem Salpetergas-Aufhalter überhaupt gar nicht existirt, weil dann überhaupt nur ein Minimum von SO_2 verloren geht. Die nöthige Antwort auf Smith's Ausführungen hat übrigens zum größten Theil schon Bode in seiner Anmerkung S. 121 ff. in sehr gründlicher Weise gegeben.

Gay-Lussac's Absorptionsthurm für Salpetergase

besteht aus einer am Ende des Kammersystems angebrachten, mehr hohen als weiten Kammer (einem Thurm), deren Wände aus einem der Schwefelsäure widerstehenden Material gemacht sind, und deren Inneres mit einem Materiale gefüllt ist, welches eine sehr große Oberfläche gewährt. Dadurch wird ein von oben in den Thurm gelangender Strahl von Schwefelsäure in kleine Tropfen zertheilt; zugleich wird durch die lockere Füllung der in dem Thurme aufsteigende Gasstrom in viele einzelne Strahlen zertheilt und um so mehr die Berührung des Gases mit den Schwefelsäuretropfen und der die Oberfläche des Füllungsmateriales bedeckenden Säure befördert. Das Princip, welches hierbei angewendet wird, ist genau dasselbe, welches schon früher bei den „Scrubbers" der Gasfabriken angewendet worden war, um das Leuchtgas durch Waschen mit Wasser von Ammoniaksalzen zu befreien, und welches auch bei der Condensation der Salzsäure in der Sulfatfabrikation angewendet wird (s. Band II). Es besteht immer darin, möglichst viele Berührungspunkte zwischen dem Gase und dem Absorptionsmittel herzustellen, und dadurch die absorbirbaren Substanzen möglichst aus dem Gase auszuwaschen; oder man kann sich den Inhalt des Thurmes als ein Filter vorstellen, welches nur das unthätige Gas durchläßt, aber das mit dem Absorptionsmittel in Wechselwirkung tretende zurückhält.

Der Grund, warum man einem solchen Apparate die Form eines Thurmes (einer Säule) giebt, also ihn bedeutend höher als weit macht, ist der, daß bei Apparaten von bedeutendem Horizontalquerschnitt es ganz unmöglich ist, den verhältnißmäßig immer dünnen Strahl der absorbirenden Flüssigkeit gleichmäßig über den ganzen Querschnitt zu vertheilen, und daneben auch noch das Gas zu zwingen, der Flüssigkeit zu begegnen. Selbstredend hat das Gas immer die Tendenz, gerade da in die Höhe zu steigen, wo ihm der Weg nicht durch eine Flüssigkeit versperrt oder verengt ist, und nur bei ziemlich engen Säulen des Füllungsmateriales wird man es vermeiden können, daß nicht die Flüssigkeit fast ganz an einigen Stellen des Thurmes herunterrinnt, während das Gas gerade an den anderen Stellen desselben hinaufsteigt, die beiden also in zu geringe Berührung kommen und die Flüssigkeit unten nur wenig beladen mit absorbirbaren Stoffen ankommt, während das Gas oben noch reich beladen mit denselben entweicht.

Es ergiebt sich daraus der Grundsatz: im Allgemeinen einen Apparat für Gasabsorption, wie sie hier in Frage kommt, nur so weit zu machen, daß dem Zuge durch die Füllung kein Hinderniß erwächst, und den nöthigen Cubikinhalt der absorbirend wirkenden Füllung durch größere Höhe des Thurmes herzustellen. Man erreicht dabei zugleich noch einen anderen Zweck: daß nämlich das Gas,

wenn es unten in den Thurm eintritt und mit absorbirbaren Theilen reich beladen ist, eine Flüssigkeit antrifft, welche schon viel von denselben enthält, also nicht so leicht mehr noch etwas davon aufnimmt, außer wenn ihm eine reichliche Zufuhr davon geboten wird, wie es aber gerade unter diesen Umständen der Fall ist. Auf der anderen Seite trifft das Gas hoch oben im Thurme, wenn es schon seiner absorbirbaren Theile fast ganz beraubt ist, ganz frische Flüssigkeit an, welche dieselben auch aus einem armen Gase noch aufzunehmen die Energie besitzt, während eine schon theilweise gesättigte Flüssigkeit auf ein solch armes Gas gar keine Wirkung mehr auszuüben im Stande wäre. Daraus ergiebt sich die von der Praxis vollauf bestätigte Folgerung, daß man gesättigte Absorptionsflüssigkeiten neben erschöpften Gasen nur durch eine ziemlich große Höhe der Thürme erreichen könne.

Man kann zwar eine bedeutende verticale Absorptionsschicht auch dadurch erreichen, daß man zwei Thürme neben einander stellt, und das Gas, welches oben aus dem ersten Thurme austritt, in einem Rohre nach unten leitet und wieder in dem zweiten Thurme nach oben aufsteigen läßt. Im Allgemeinen ist jedoch diese Einrichtung nicht zu empfehlen, und zwar aus zwei Gründen. Erstens erleidet man dadurch einen Verlust an Zugkraft, weil man dem Gase die ihm unnatürliche Richtung nach unten auf einem Theile seines Weges anweisen muß, und seine Reibung in dem Verbindungsrohre groß ist; zweitens erlangt man dabei allerdings leicht eine vollkommene Auswaschung des Gases, aber nicht zugleich eine gesättigte Absorptionsflüssigkeit, sondern man muß beide Thürme mit Flüssigkeit speisen und erhält dieselbe im Durchschnitt nur halb so gesättigt, als wenn man einen Thurm von der Höhe beider mit einem einfachen Flüssigkeitsstrahle gespeist hätte. Nur wo es auf die Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit nicht ankommt, ist es oft bequemer, zwei Thürme hinter einander, als einen doppelt so hohen Thurm anzuwenden. Neuerdings, wo man die Gay-Lussacthürme weit mehr Arbeit als früher verrichten läßt, muß man allerdings in vielen Fabriken zwei Thürme anlegen, und speist dann den ersten mit der vom zweiten ablaufenden Säure, die man zu diesem Zwecke wieder heben muß. Keinesfalls ist es anzurathen, wie man es in vielen Büchern und in manchen unzweckmäßig angelegten Fabriken findet, den Absorptionsthurm, aus übel angebrachter Sparsamkeit, von doppeltem Horizontalquerschnitt anzufertigen, durch eine Verticalwand in zwei Theile zu theilen und das Gas in einer Abtheilung hinauf- und in der anderen herabgehen zu lassen. Man erreicht dabei nur eine unbedeutende Ersparniß in der Anlage gegenüber der zweier Thürme oder eines doppelt so hohen Thurmes; man opfert dagegen diejenige Hälfte des Thurmes, in welcher das Gas absteigt, fast ganz nutzlos auf, weil hier, wo das Gas und die Flüssigkeit sich in derselben Richtung bewegen und sehr wenig Reibung zwischen ihnen stattfindet, erfahrungsgemäß auch ihre gegenseitige Wirkung höchst unbedeutend ist, und beide meist friedlich in gesonderten Strömen neben einander hinunter gehen, und unten fast ganz unverändert ankommen. Man kann nur dann die Einrichtung eines Doppelthurmes gebrauchen, wenn man in diesem die Zwischenwand ganz durchgehend macht, und das Gas aus der einen Abtheilung durch ein besonderes Rohr nach unten führt, um es auch in der zweiten nach oben aufsteigen und dem Säure-

regen **begegnen** zu lassen. Dies kommt dann mit der Einrichtung zweier neben einander liegender Thürme überein.

Was die **Weite** des Absorptionsthurmes betrifft, so muß man berücksichtigen, daß ein solcher erheblich weiter sein muß als ein leeres Rohr, welches für den Gasstrom vollständig genügen würde, nicht allein, weil die Füllung des Thurmes einen bedeutenden Theil seines Querschnittes in Anspruch nimmt und nur der geringere Theil desselben als lichte Oeffnung bleibt, sondern auch darum, weil die Füllung absichtlich so eingerichtet sein muß, um den Gasstrom in möglichst viele einzelne, fortwährend in ihrem Wege abgelenkte Strahlen zu zertheilen, und ihn einer möglichst großen **Reibung** an den mit Absorptionsflüssigkeit benetzten Oberflächen der Füllung auszusetzen. Der Thurm muß also um so viel weiter sein, um auch dieser absichtlich vermehrten Reibung Rechnung zu tragen. Ferner ist auch dieses in Berücksichtigung zu ziehen: **je langsamer** der Gasstrom ist, um so mehr Zeit wird für die Wirkung der Absorptionsflüssigkeit gegeben, und um so vollkommener wird diese sein; man müßte demnach dem Thurme gerade einen recht weiten Querschnitt geben, um den Gasstrom zu verlangsamen, und wenn man auch darin aus den oben entwickelten Gründen nicht sehr weit gehen darf, so ergiebt sich doch daraus der Schluß, daß man ein gewisses Mittel innehalten muß; man soll den Thurm weit genug machen, um den Zug nicht zu behindern, und um dem Gase hinreichende Zeit zur Berührung mit der Flüssigkeit zu lassen, aber nicht so weit, daß die Flüssigkeit sich nicht mehr gleichmäßig vertheilen läßt, und das Gas ihr ausweichen kann. Berechnungen lassen sich natürlich über die richtige Weite unmöglich anstellen; es kann nur die praktische Erfahrung entscheiden. Früher nahm man an, daß gewöhnliche, mit Koks gefüllte Gay-Lussacthürme nicht viel über 2 m weit sein dürften, um eine gleichförmige Vertheilung der Gase und der Säure zu erreichen, aber neuerdings hat man Thürme von über 4 m Weite gebaut, und will auch bei diesem großen Querschnitt keine Nachtheile gespürt haben.

Die **Dimensionen des Absorptionsthurmes** richten sich nothwendigerweise nach denjenigen des Kammersystemes; man kann seinen Cubikinhalt im **Minimum** auf 1 Proc. von demjenigen des Kammerraumes annehmen. Für Systeme von 4000 bis 6000 cbm Inhalt sollte man allerwenigstens einen Thurm von 1,8 m Durchmesser, resp. Seite, und 15 m Höhe haben; für ein solches von 2000 bis 3000 m genügt ein Thurm von 1,2 bis 1,5 m Durchmesser und 12 m Höhe. Besser macht man in beiden Fällen den Thurm noch 3 m höher als angegeben; man wird um so mehr an Absorptionssäure sparen, je höher der Thurm ist, und einen je längeren Weg sie mithin zu machen hat. Das Obige bezieht sich übrigens auf den Betrieb mit Pyriten; bei Rohschwefel braucht der Thurm nicht über 8 m hoch zu sein.

Unzweifelhaft gestattet ein größerer Raum zur Absorption, etwa 2 Proc. vom Kammerraum, mit bedeutenderer Ersparniß an Salpeter als obige Abmessungen zu arbeiten; bei größeren Kammersystemen wird man aber diesen Raum jedenfalls auf zwei Thürme vertheilen müssen. In der That hat man positive Erfahrungen der Art an vielen Orten gemacht. So fiel z. B. in der chemischen Fabrik zu Jarrow, als der Cubikinhalt der Gay-Lussacthürme auf

90 Cubikfuß für jede wöchentlich verbrannte Tonne Pyrit (d. i. 2 Proc. des Kammerraumes) gebracht wurde, der Salpeterverbrauch von 1,45 auf 1,05 Thle. für 100 Thle. Pyrit. Aehnliche Erfahrungen habe ich aus Runcorn gehört. Eine Tabelle der Gay-Lussac- und Gloverräume der Fabriken in Lancashire findet sich oben, S. 341. Die neuesten deutschen und französischen Fabriken gehen sogar bis zu 3 Proc. des Kammerraumes.

In Griesheim werden die sieben gewöhnlichen, zu ebenso vielen Kammersystemen gehörigen Gay-Lussacthürme vervollständigt durch einen gemeinsamen Thurm von 9 m Breite, 3 m Länge und 9 m Höhe, der mit Koks gefüllt ist. Dieser Thurm wird mit Säure von 60 bis 62° B. im Betrage von fünf Sechsteln der ganzen Tagesproduction gespeist, welche durch einen großen und sechs kleinere Vertheiler in 480 einzelne Strahlen zertheilt wird. Die schwache, hier entstehende Nitrose wird zur Speisung der sieben gewöhnlichen Gay-Lussacthürme verwendet, und wird meist auf eine Stärke gebracht, welche 60 g $NaNO_3$ im Liter entspricht. Auf diesem Wege ist der Salpeterverbrauch auf 0,83 $NaNO_3$ pro 100 H_2SO_4 verringert worden. Dadurch, daß die sieben Einzelthürme später in einen gemeinsamen Thurm münden, werden die unvermeidlichen Verschiedenheiten der Gasgemische ausgeglichen; man kann also z. B. eines der Kammersysteme, in das die Säure aller übrigen einfließt, absichtlich schweflig halten, und dadurch die Kammersäure ebenfalls schweflig machen, also für die Concentration in Platin sehr gut vorbereiten, ohne daß dies dem Processe schadet, da die ziemlich viel SO_2 enthaltenden Austrittsgase dieses Systemes ja in dem großen Endthurme mit an Stickstoffoxyden reichen Gasen zusammentreffen und so die SO_2 im Thurme selbst zurückgehalten wird.

Auf den verschiedenen, der Gesellschaft von Saint-Gobain, Chauny und Cirey gehörigen Fabriken betrug der eigentliche „active" Arbeitsraum (d. h. der mit Koks erfüllte Raum) der Gay-Lussacthürme früher etwas über 5 cbm für je eine Tonne Pyrit, der in 24 Stunden verbrannt wurde, oder 0,7 bis 1 Proc. des Kammerraumes. Neuerdings ist dieser Raum sehr vergrößert worden und beträgt jetzt 13 bis 15 cbm für eine Tonne Pyrit, oder 2 bis 3 Proc. des Kammerraumes. Dies schließt also den Raum unterhalb des Rostes, denjenigen oberhalb des Koks und den durch das Ziegelfutter beanspruchten Raum nicht mit ein, während man sonst meist den ganzen Raum innerhalb des Bleimantels rechnet.

Die Fundamente des Thurmes müssen selbstredend sehr solide, und wenn möglich so construirt sein, daß etwa überfließende Säure sie nicht beschädigt. Man macht sie gern so hoch, daß der Abzug für das Gas aus der letzten Kammer nicht abwärts zu steigen braucht, um in den Thurm einzutreten; doch würde dies bei sehr hoch fundamentirten Kammern bedeutende Schwierigkeiten und Kosten verursachen, und man baut dann den Thurm nur so hoch vom Boden, daß von seinem Boden Fall für ein Säurereservoir und von diesem nach der Hebevorrichtung für die Nitrose bleibt.

Meist bestehen die Fundamente aus einem massiven Mauer- oder Steinwerk, oder aber aus einem 0,5 m dicken, auf zwei starken Pfeilern ruhenden Gewölbe. Zuweilen nimmt man gußeiserne Säulen, auf welche schmiedeiserne oder gußeiserne Träger gelegt werden; über diesen folgen dann T-Eisen oder Eisenbahn

schienen, so eng zusammengelegt, daß sie einen zusammenhängenden Boden bilden. Alles Eisen-, Ziegel- oder Steinwerk muß mit (oft erneuertem) Theeranstrich versehen und oben noch mit einem Bleiblech abgedeckt werden, welches alle heruntertropfende Säure von den Pfeilern weg an einen unschädlichen Ort ableitet. Auch bei den Gloverthürmen muß man mit den Fundamenten ähnlich verfahren.

Das Gerüst von Gay-Lussacthürmen wird zuweilen aus Winkeleisen, aber weit häufiger aus Holz gemacht. Bei eckigen Thürmen werden diese Gerüste auf die bekannte, auch aus den folgenden Zeichnungen ganz deutliche Weise errichtet. Für cylindrische Thürme von mäßigem Querschnitt macht man am zweckmäßigsten ein Gerüst aus vier Ständern, welche in den Ecken eines Quadrates stehen; an diesen sind alle 2 m hoch gußeiserne Consolen befestigt, von denen an Haken breite Eisenreifen (etwa 8 cm breit) herabhängen, welche sich eng an den Thurm anschließen und den Bleimantel unterstützen. Thürme von großem Querschnitt baut man wie runde Gloverthürme (s. u.).

Das Holzgerüst muß bei Gay-Lussacthürmen (und noch mehr bei Gloverthürmen) ebenso sorgfältig vom Blei entfernt gehalten werden, wie bei den Bleikammern selbst (S. 313, 320 u. s. w.).

In den meisten Fällen macht man den Absorptionsthurm aus Blei und füllt ihn mit Koks. Das Blei wird in continentalen Fabriken oft unnöthig dick genommen (6 bis $12^1/_2$ mm), in englischen oft nicht mehr als 3 mm stark, selbst nur 2,6 mm, wie die Kammern selbst; besser aber doch $3^1/_2$ mm, mit etwas stärkerem Boden. Es ist kein Grund vorhanden, warum man stärkeres Blei nehmen sollte; die Gase und die Säure sind in dem Apparate ganz kalt oder nur ganz mäßig warm, sollen in der That so kalt wie möglich sein, und der Seitendruck der Koks ist bei richtiger Schichtung nicht so stark, daß er Besorgniß einflößen könnte. Ohnehin ist ja die Bleiwand nothwendigerweise immer durch ein Gerüst gestützt. Man findet runde und viereckige Thürme; die ersteren ersparen an Blei für den gleichen Querschnitt. Häufig findet man sie mit Ziegeln inwendig ausgekleidet, welche beim Einfüllen der Koks trocken mit eingesetzt werden; man nimmt dazu oft nur 25 mm dicke Fliesensteine, um nicht zu viel Raum wegzunehmen. Der Zweck davon ist der, zu verhindern, daß bei dem unvermeidlichen Setzen der Koksfüllung ein scharfes Stück einen Riß in das Blei machen könnte. Es scheint kaum der Mühe werth, wegen einer so unbedeutenden Sache, der sich so leicht durch Auflöthen eines Flickens Blei abhelfen läßt, die Kosten der Ziegelauskleidung zu unternehmen, und dabei zugleich den Thurm factisch um so viel enger zu machen; den Seitendruck der Koks verhindert man nur, wenn man mindestens eine ganze Ziegelstärke (0,225 m) zur Auskleidung verwendet, was man meist doch nicht thut, weil es gar so viel Raum wegnimmt. Allerdings ist nicht zu leugnen, daß die mit Ziegeln ausgekleideten Thürme reinlicher als die nicht ausgekleideten aussehen, bei denen man oft Ausbiegungen durch Koksstücke bemerken kann.

Bei viereckigen Thürmen sollten die die Seiten bildenden Bleitafeln von oben bis unten aus einem Stück sein und an den Ecken umgebogen werden, um mit der nächsten Seite zusammengelöthet zu werden (Fig. 204 a. f. S.). Der Ueberstand muß hier, wie auch bei den Gloverthürmen, nach außen liegen,

weil sonst das Blei hier sehr schnell zerstört wird. Der Boden wird aus einer einzigen Tafel gemacht, deren Kanten aufgebogen werden, um das Schiff zu bilden; die in den Ecken übrig bleibenden Stücke werden nicht ausgeschnitten, sondern das Blei wird nur umgefaltet, so daß hier keine Löthung nothwendig ist (Fig. 205).

Runde (cylindrische) Thürme werden aus einzelnen Bleiringen oder Trommeln zusammengesetzt, welche über einander mittelst Laschen an den senkrechten Ständern angenagelt, oder noch besser in der Art befestigt werden, daß man den Ueberstand der Löthnaht über die an den Ständern aufgehängten Eisenreifen herüberbiegt. Dies schützt die Reifen gegen die Säure und stützt zugleich den Thurm sehr gut. Wenn mehr als vier Ständer vorhanden sind, so muß man einen derselben während des Baues auslassen, um die Bleitrommeln einführen zu können.

Fig. 204.

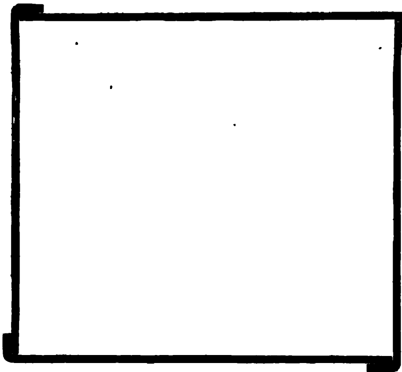
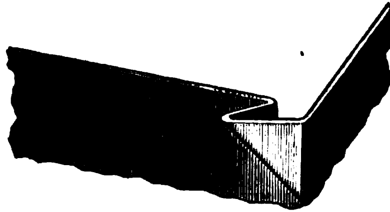


Fig. 205.



In Südfrankreich findet man auch achteckige, aus Volvic-Lava wie ein Salzsäure-Condensationsthurm erbaute Gay-Lussacthürme ohne Bleimantel.

Die innere Füllung der Gay-Lussacthürme besteht meist aus Koks. Dieses Material wird meist, und wurde früher allgemein als das beste für den vorliegenden Zweck dienliche angesehen, weil seine unregelmäßige Gestalt und rauhe Oberfläche dem Gase eine große Berührungsfläche mit der Flüssigkeit darbietet. Auch ist das verhältnißmäßig geringe Gewicht des Koks ein Vortheil gegenüber einer Füllung aus Glas, Steinzeug, Kieseln u. dergl. Zwei Vortheile jedoch, die man für Koks ebenfalls in Anspruch nimmt, sind in Wirklichkeit nicht vorhanden. Der eine ist der, daß die Koks in Folge ihrer Porosität eine große innere Oberfläche für die Gegenwirkung von Gas und Flüssigkeit darbieten. Das ist aber ein großer Irrthum; einmal sind poröse Koks überhaupt für einen Koksthurm gar nichts werth, sondern nur ganz dichte, und zweitens würden sich ja die Poren sofort mit Flüssigkeit vollsaugen, die mit dem außen daran vorbeistreichenden Gase gar nicht in Berührung kommt. Nicht ihrer Porosität wegen, sondern ihrer viel rauheren und dadurch größeren Oberfläche wegen haben die Koks einen Vorzug vor Glas- und Thonscherben ꝛc. Man muß sogar in dieser Beziehung höchst sorgfältig in der Auswahl der Koks sein. Retortenkoks (Gaskoks) sind überhaupt gar nicht zu gebrauchen, nur die härtest gebrannten Ofenkoks (Schmelzkoks), welche klingend und so wenig porös wie möglich sind. Ihre Farbe soll silberweiß, nicht matt-

schwarz sein. Man muß sie sorgfältig aussuchen, und alle mattschwarzen Stücke verwerfen. Zuerst liest man nur die großen Stücke aus, welche oft 30 cm und darüber lang sind; diese werden in regelmäßigen horizontalen Schichten, möglichst einander kreuzend, zunächst über dem Roste des Thurmes eingelegt, wobei jedes Stück mit der Hand gelegt werden muß, so unbequem es auch ist, daß der Arbeiter dazu an den Boden des Thurmes herabgelassen werden und sein Material auf demselben Wege erhalten muß.

So wird das erste Drittel des Thurmes gefüllt; dann kommen etwas kleinere Stücke, und für das letzte Drittel können noch kleinere, und zwar einfach aus Körben hineingestürzt, verwendet werden; doch geht nichts hinein, was nicht durch ein Sieb mit 75 mm weiten Maschen von allem Grus befreit worden ist. Wenn ein Koksthurm nicht auf das Allersorgfältigste gefüllt worden ist, so wird entweder darin der Zug zu sehr gehindert, oder dem Gase zu freier Weg gelassen werden; oder aber, was dann der häufigste und der schlimmste Fall ist, an einigen Stellen ist die Füllung zu lose und die Absorption dadurch schlecht, an anderen aber zu dicht und der Zug dadurch behindert.

Weiche, poröse Koks sind aus zwei Gründen durchaus zu verwerfen: erstens können sie den Druck der darüber lagernden Säule nicht aushalten, sondern werden zermalmt und hindern dann den Zug; zweitens werden solche weiche Koks durch die Nitrose bald angegriffen und in einen dicken Brei verwandelt, welcher ebenfalls in höchst störender Weise auf den Zug wirkt, und dazu führen kann, daß man den Thurm ausschalten und umpacken muß.

Ein anderer für Koks in Anspruch genommener Vortheil muß ebenfalls als unbegründet zurückgewiesen werden, nämlich der, daß er durch die im Gay-Lussacthurme vorhandenen Gase und Flüssigkeiten nicht chemisch angegriffen werde. Im Gegentheil habe ich schon vor längerer Zeit gezeigt (Chem. Ind. 1885, S. 31), daß Folgendes der Grund der feststehenden Erscheinung ist, wonach die Nitrose nur unter ganz abnormen Umständen Salpetersäure enthält, selbst wenn in den in den Thurm eintretenden Gasen N_2O_4 vorhanden ist. Der Koks reducirt nämlich die ursprünglich aus dem N_2O_4 entstehende Salpetersäure zu Nitrosylschwefelsäure, allerdings nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur, aber rasch und vollkommen bei etwas höherer Temperatur, sage 30 bis 40°. Neuerdings (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 195) habe ich dann gezeigt, daß diese Wirkung weiter geht und daß auch die salpetrige Säure durch den Koks reducirt wird, indem Stickoxyd und Kohlensäure entstehen. Allerdings geht dies bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur nur sehr langsam vor sich; aber selbst dann ist doch die Wirkung schon merklich, und bei Temperaturen über 70° ist sie sehr stark (drittes Capitel, S. 148). Dies erklärt ohne Zweifel einen Theil der Verluste bei der Schwefelsäurefabrikation und scheint dafür zu sprechen, daß man eine Füllung anwenden soll, auf welche die Salpeterverbindungen in keiner Weise chemisch wirken können. Nach Mittheilungen von Herrn Benker müssen in der That in manchen Fabriken die Koksthürme alle Jahre neu gefüllt werden, und an Orten, wo man die Koksfüllung durch Boeing'sche Thoncylinder (vergl. unten bei dem Gloverthurm) ersetzt hatte, wurde die Nitrose viel stärker als sie bei Koksfüllung gewesen war.

Natürlich ist die Einwirkung auf dichten Koks geringer als auf porösen Koks, wie auch meine Versuche direct erwiesen haben. Der letztere widersteht nicht einmal der Wirkung von reiner concentrirter Schwefelsäure, ohne seine Structur zu verlieren. Schließlich aber werden alle Arten Koks allmälig abgenutzt und lange, ehe der wirkliche Gewichtsverlust eine Neufüllung des Thurmes nöthig machen würde, verstopft schon der durch Zerfallen eines Theiles des Koks gebildete Schlamm den Zug in unerträglicher Weise. Ausspülen des Thurmes durch einen starken Wasserstrahl hilft zuweilen, aber lange nicht immer. Bei säurefester Füllung ist ein solches Ausspülen viel wirksamer, also bei Boeing'schen Cylindern und besonders bei Plattenthürmen (s. u.), die man auch viel schneller als Koksthürme umpacken kann.

Man hat bisweilen bei sehr hohen Thürmen an zwei oder drei Stellen die Füllung durch Roste aus überbleiten Eisenstangen getheilt, um die Belastung durch die Füllung zu verringern. Da aber die Füllung sich unausbleiblich allmälig setzt, so werden die Roste nach unten gedrückt und können leicht die Seitenwände zerreißen. Sie sind nutzlos und wieder aus der Mode gekommen.

Obige allgemeine Ausführungen sollen nun durch die Beschreibung einzelner wirklich ausgeführter Anlagen anschaulicher gemacht werden. Zuerst sei der Freiberger Koksthurm nach Schwarzenberg, S. 384 ff., beschrieben.

Fig. 206 stellt einen senkrechten Durchschnitt und Fig. 207 einen Grundriß des Apparates im Maßstabe von $^1/_{100}$ der wirklichen Größe dar. Der Haupttheil desselben besteht aus einer thurmförmigen Bleikammer K von 8 m Höhe und 1,7 m lichter Weite, welche in ähnlicher Weise wie die großen Bleikammern von einem Balkengerüste getragen wird. Die Decke ist aber nicht an den Seitenwänden festgelöthet, sondern zum Abnehmen eingerichtet. Sie besteht aus einem Holzrahmen, welcher nach innen mit einer Bleitafel überspannt ist, an deren Rand ringsherum sich eine Rippe aufgelöthet findet. Diese legt sich beim Aufsetzen der Decke in eine Rinne ein, welche in die über den obersten Balken gebogenen Bleitafeln der Seitenwände eingetrieben ist. Durch Füllung dieser Rinne mit Sand oder Säure wird ein dichter Verschluß geschaffen. Auf dem Boden der Kammer ist eine Art Rost aus hart gebrannten Thonsteinen hergestellt. Er besteht aus parallelen Wänden, die gleichsam Canäle von etwa 50 cm Höhe bilden. Sie sind aus jenen Steinen aufgestellt und dergestalt bedeckt, daß zwischen den einzelnen Deckplatten leere Räume von etwa 6 cm Breite bleiben, durch welche die von unten kommenden Gase und die von oben kommende Säure frei passiren können. Auf dem Roste ruhen Koks, mit denen der Thurm bis dicht unter das Abzugsrohr N in solcher Weise gefüllt ist, daß unten große Stücke und weiter nach oben immer kleinere liegen. Um diese Koks leichter und sorgfältiger einbringen zu können, sind in einer Wand der Kammer drei Mannlöcher angebracht, welche mit Thüren von Holz, deren innere Fläche mit Blei überzogen ist, geschlossen und an der Fuge mit Kitt verstrichen werden. Die Gase gelangen aus der letzten Bleikammer durch das Rohr J in den Thurm, und passiren dabei den Ventilkasten L, welcher dazu dient, um sie in besonderen Fällen, z. B. bei Reparatur oder bei neuer Füllung des Thurmes, ohne Unterbrechung des Betriebes durch das Rohr M direct abführen zu können. Zu diesem Zwecke wird das Ventil b geöffnet und c

Fig. 206.

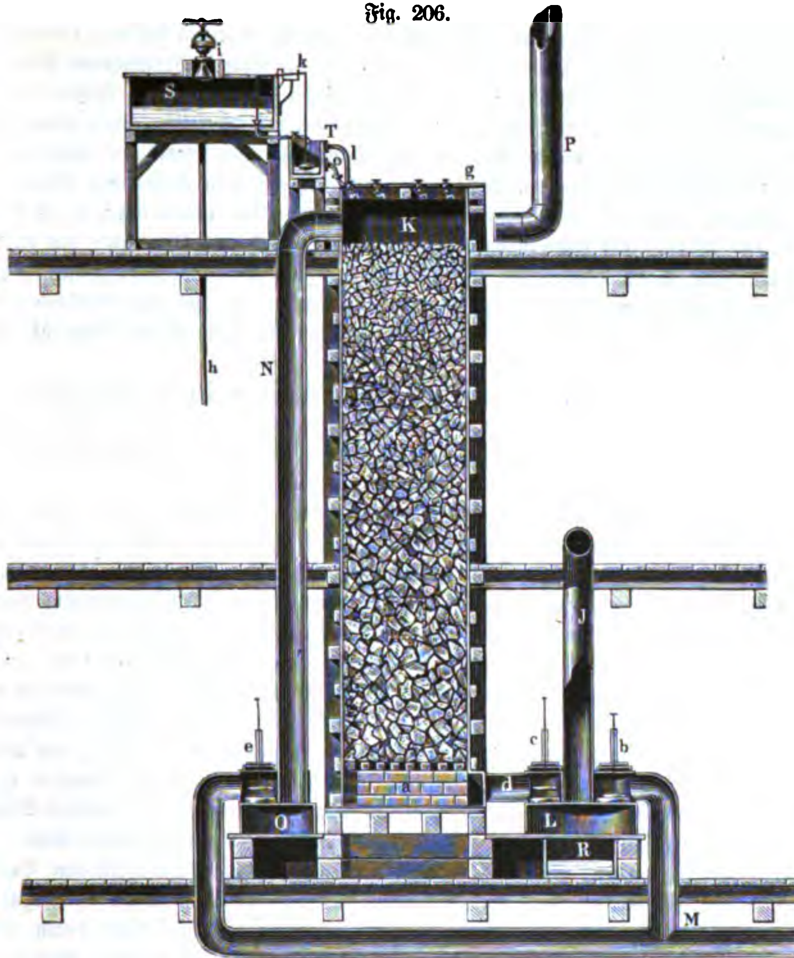
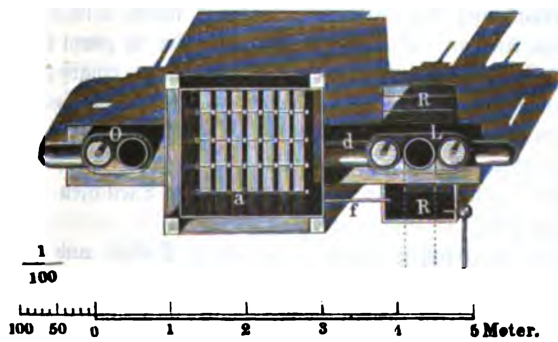


Fig. 207.



geschlossen. Wenn umgekehrt das Ventil *b* geschlossen und *c* geöffnet ist, so strömen die Gase durch das kurze Rohr *d* zunächst in einen kleinen, unten an einer Seitenwand des Thurmes ihrer ganzen Breite nach vorspringenden Raum, vertheilen sich aus demselben in die Canäle unter dem Rost und steigen dann durch die Koks im Thurme auf, während gleichzeitig Schwefelsäure von ungefähr 62° Bé. herabsickert, welche die salpetrige Säure aus den Gasen aufnimmt und als Lösung von sogenannten Bleikammerkrystallen auf dem Boden des Thurmes ankommt. Die von der salpetrigen Säure befreiten Gase ziehen durch die Rohre *N* und *M* ab. Sie passiren dabei wieder einen Ventilkasten *O*, welcher nur dazu dient, um durch Schließung des Ventiles *e* die Verbindung zwischen dem Thurme und dem Rohre *M* zu unterbrechen, wenn die aus den Bleikammern kommenden Gase nicht durch den Thurm, sondern direct durch das Rohr *M* abgeführt werden sollen.

Die nitrose Säure fließt aus dem Thurme durch ein im Grundriß Fig. 207 sichtbares Rohr *f* in ein Reservoir *R* ab, aus welchem sie in die sogenannte Kochtrommel gelangt, in der man ihre salpetrige Säure zur weiteren Benutzung austreibt, worauf wir später zurückkommen werden.

In den Freiberger Fabriken befindet sich der beschriebene Thurm ganz in der Nähe der Kochtrommel, die bei der ersten Bleikammer, in welche die Salpetersäure eingeführt wird, steht. Diese Einrichtung hat zur Folge, daß die aus der letzten Bleikammer abziehenden Gase durch eine sehr lange Röhrenleitung nach dem Thurme geführt werden müssen. Die Reibung in dieser Röhrenleitung und die weiteren durch das abwechselnde Aufsteigen und Niedergehen der Gase entstehenden Hemmungen sind wahrscheinlich die Ursachen davon, daß man es in Freiberg nöthig gefunden hat, das Abzugsrohr *M* mit einem saugenden Schornsteine in Verbindung zu setzen. Schwarzenberg glaubt (aber irrig!), daß eine solche Einrichtung verwerflich sei, und hält es für zweckmäßiger, den Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in unmittelbarer Nähe der letzten Bleikammer aufzustellen, so daß die Gase aus dieser durch ein ganz kurzes Rohr in jenen geführt werden. Man läßt dann die nitrose Schwefelsäure durch eine Bleiröhre nach der Kochtrommel abfließen. Bei dieser Einrichtung ist die Ansaugung der Gase durch einen Schornstein unnöthig und sie können einfach durch ein senkrechtes Abzugsrohr, von dem man ein Stück *P* in Fig. 206 sieht, oben aus dem Thurme in die Atmosphäre abgeführt werden.

Zur Beobachtung der Farbe der Gase vor ihrem Eintritt in den Thurm und nach ihrem Austritt aus demselben sind entweder in jedem der beiden Ventilkasten *L* und *O* zwei Glasscheiben einander gegenüber eingesetzt oder ein Theil von jedem der beiden Rohre *J* und *N* besteht aus einem Cylinder von Glas. Vor dem Eintritt in den Thurm sollen die Gase röthlich gefärbt, nach dem Austritt aus demselben sollen sie farblos sein. (Sehr gut läßt sich dies bemerken, wenn man diese „Laterne“ aus einem 2 m langen Bleikasten macht, in dessen entgegengesetzte Enden Glasscheiben eingesetzt sind.)

Statt des zu Freiberg angewendeten losen Deckels und fest angelötheten Bodens ziehen die meisten Werke einen festen Deckel mit Mannloch und einen in „Schiff“-Form gestalteten Boden vor. Statt eines Rostes aus Ziegeln ver-

wenden viele ein trockenes Gewölbe (s. u.), andere einen Rost aus mit Blei überzogenen Eisenstäben, was aber seine Bedenken hat, da bei Rissen im Blei das Eisen sofort angegriffen wird.

In Freiberg stehen, wie gesagt, die Gase in Verbindung mit einem Kamin. Dies ist gar nicht zu vermeiden, wo das Gas von der letzten Kammer in einer langen Röhre ankommt, was viel Zugverlust (aber gute Kühlung und Trocknung) verursacht; noch weniger, wenn zwei Thürme hinter einander angewendet werden. Ich ziehe es aber auch dann vor, wenn man die Gase direct oben aus dem Thurme abziehen lassen könnte (S. 389), schon aus dem Grunde, weil der Betriebsführer die Ausgangslaterne weit öfter beobachten kann, wenn sie unten, als wenn sie oben auf dem Thurme ist, und weil dann auch die Regulirung des Zuges eine weit leichtere Aufgabe ist.

Vertheilung der Säure.

Der Zufluß von Schwefelsäure, welche den Gasen ihre salpetrige Säure entziehen soll, muß sich genau reguliren lassen, und die Säure von Anbeginn gleichmäßig auf die Koks vertheilt werden; anderenfalls könnte der Verbrauch von Schwefelsäure leicht zu groß werden und die Gase könnten trotzdem durch den Thurm ziehen, ohne ihre salpetrige Säure vollständig abzugeben. Es ist deshalb auf eine zweckmäßige Construction des zur Vertheilung der Schwefelsäure dienenden Apparates besondere Sorgfalt zu verwenden.

Dieser Apparat besteht bei den Freiberger Thürmen (S. 470) aus zwei aus Bleitafeln angefertigten Behältern *S* und *T* und der am Deckel *g* des Thurmes (Fig. 206) angebrachten eigentlichen Vertheilungseinrichtung. Dem größeren Behälter *S* wird die Schwefelsäure aus den unteren Fabriklocalen gewöhnlich mittelst eines Druckapparates zugeführt. Dieser besteht dort aus einem eisernen, ganz mit Blei ausgefütterten, luftdicht geschlossenen Behälter, in den vermittelst eines Gebläses Luft eingepreßt werden kann, welche dann die darin befindliche Säure durch ein vom Boden ausgehendes Steigerohr in die Höhe treibt. Einen Theil dieses Steigerohres *h* sieht man in Fig. 206. Es mündet in den Behälter *S* mit einer aus Hartblei angefertigten Brause *i* ein, welche feste Körper, die sich zufällig in der Säure finden, zurückhält und die oben geöffnet werden kann, um sie zu reinigen. Aus dem Behälter *S* gelangt die Schwefelsäure durch eine vom Boden ausgehende Bleiröhre in den kleinen Behälter *T*. Der Zufluß in diesen Behälter regelt sich nach dem Abfluß aus demselben automatisch mittelst eines aus Blei gefertigten Schwimmers, der an einem Arme des Balanciers *k* hängt und bei seinem Niedergange ein am anderen Arme desselben hängendes Kegelventil hebt, durch welches die Abflußröhre bei hohem Stand des Schwimmers geschlossen ist. Das Rohr *l* dient nur dazu, um bei etwa vorkommenden Störungen im Gange des Schwimmers überschüssig zufließende Säure wegzuführen und dadurch ein Ueberströmen derselben zu vermeiden.

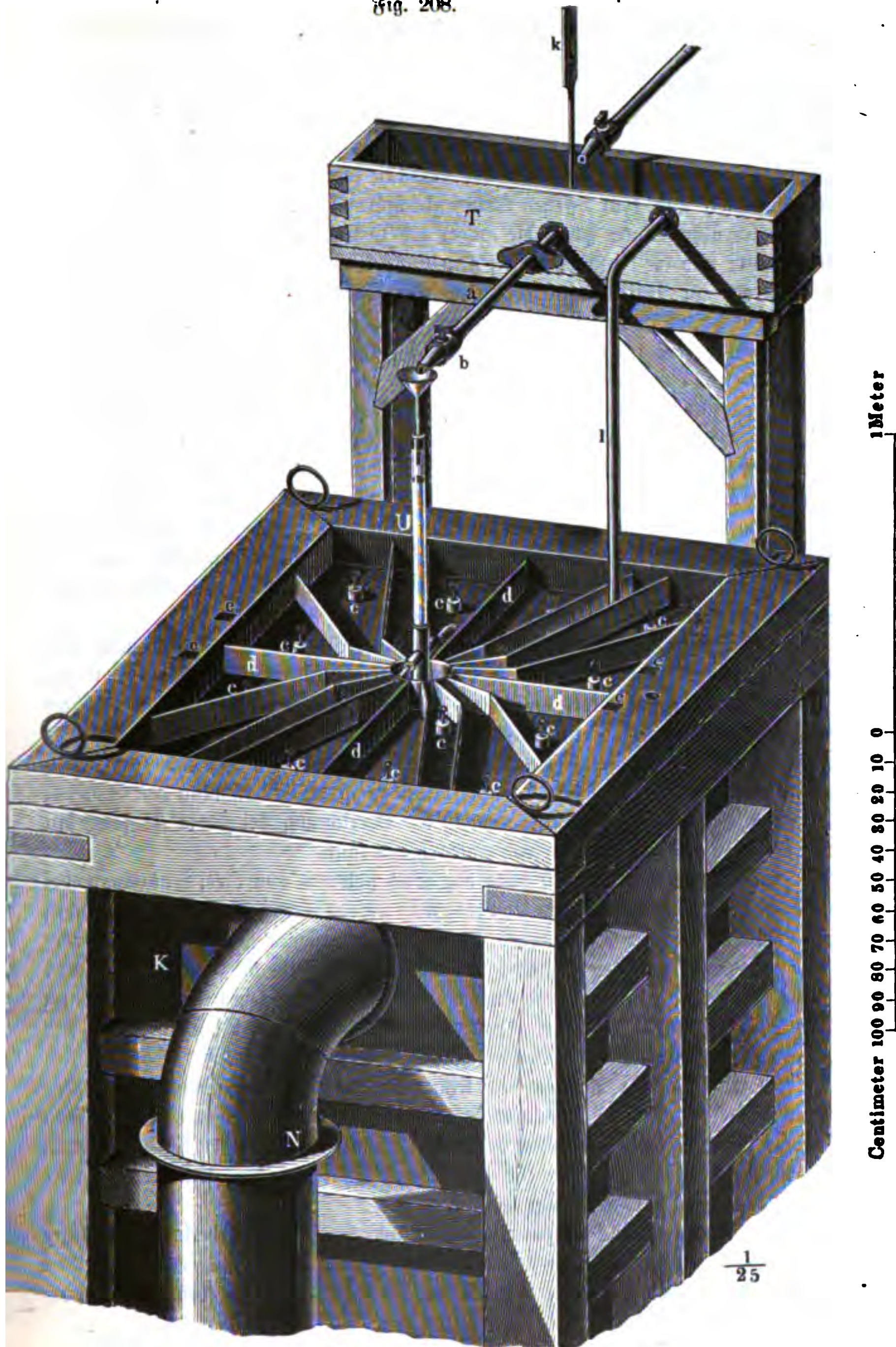
Aus dem kleineren Behälter *T* wird nun die Schwefelsäure auf die im Thurme *K* befindlichen Koks geleitet, wobei sie die Vertheilungseinrichtung passirt. Als solche gebrauchte man früher einen einfachen Schaukeltrog; die erforderliche

Menge von Säure ist aber so gering, daß die Zwischenräume zwischen den einzelnen Ausschüttungen eines solchen Troges zu lange dauern und daß dann zu große Mengen von Säure auf einmal ausgeschüttet werden; auch geräth die Bewegung des Troges durch mechanische Ursachen leicht in Unordnung. Dieser Apparat wird deshalb jetzt in den meisten Fabriken nicht mehr angewendet.

Eine andere Einrichtung, die in Fig. 206 angedeutet ist, besteht in vier Reihen von je vier Tropfröhrchen, welche, gleichweit von einander entfernt, in den Deckel des Thurmes luftdicht eingesetzt sind. Diese Röhrchen sind am oberen Ende mit einem Trichter versehen und unter demselben nach Art der Welter'schen Sicherheitsröhren auf- und absteigend gebogen, so daß sie durch Flüssigkeit, welche in der Biegung bleibt, gegen die Atmosphäre abgesperrt sind. Die Schwefelsäure wird den Tropfröhrchen aus dem Behälter *T* durch das Rohr *o* zugeführt, welches sich in zwei Zweige theilt, die zwischen je zwei Reihen von Tropfröhrchen fortlaufen und an wechselständigen Zweigröhrchen mit Hähnen dergestalt versehen sind, daß jedes Tropfröhrchen aus einem besonderen Hahne mit Schwefelsäure gespeist wird. Bei dieser Einrichtung müssen zur Regulirung des Zuflusses von Schwefelsäure alle 16 Hähne gestellt werden. Es ist aber sehr schwer, dabei eine gehörige Gleichmäßigkeit zu erreichen und überhaupt den Zufluß der sehr kleinen Mengen, welche jeder einzelne Hahn spenden soll, so genau zu reguliren, daß gerade die erforderliche Menge von Säure und nicht mehr zufließt. Außerdem verstopfen sich die Tropfröhrchen leicht in den Biegungen. Auch dieser Apparat ist also mit bedeutenden Fehlern behaftet.

Wir kommen nun zu einer Einrichtung, welche zuerst von J. Stroof in der Fabrik zu Aussig in Böhmen eingeführt wurde und die sich als sehr zweckmäßig bewährt hat. Sie ist besonders deshalb zu empfehlen, weil der Zufluß der Schwefelsäure bei derselben mit einem einzigen Hahne regulirt wird, der sich leicht so genau stellen läßt, daß die normale Menge jener Säure nicht wegen mechanischer Ursachen überschritten wird, was bei der Vertheilung auf 16 Hähne unvermeidlich ist. Fig. 208 giebt ein Bild dieses Apparates im Maßstabe von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe. In der Decke des Thurmes sind ebenso wie bei der oben beschriebenen Einrichtung in gleichen Entfernungen von einander 16 Löcher *c* angebracht, durch welche die Schwefelsäure auf die im Thurme befindlichen Koks herabtropft. Jedes dieser Löcher ist mit einem kleinen Röhrchen von etwa 3 cm Höhe eingefaßt, und mit einer Bleikapsel bedeckt, die das Röhrchen umgiebt, und unten am Rande Ausschnitte von etwa 2 cm Höhe hat, durch welche die Säure ungehindert passiren kann. Sobald die Decke des Thurmes bis zur Höhe jener Röhrchen mit Säure übergossen ist, fließt letztere über den Rand der Röhrchen in das Innere des Thurmes; Gase können aber nicht durch die Löcher entweichen, weil diese von der Säure gesperrt sind. Zur Vertheilung der Schwefelsäure dient ein kleines Segner'sches Rad *U*, welches aus dem Behälter *T* durch das Rohr *a* und den Hahn *b*, mit dem man den Zufluß regulirt, gespeist wird. Der untere Theil des Rädchens mit den beiden Armen ist aus Blei hergestellt. In denselben ist oben die Säule, welche aus einer starken Glasröhre besteht, und unten eine andere kurze Glasröhre eingesetzt, welche zu einer Spitze ausgezogen ist, auf der das Rädchen in einer Pfanne von Glas oder Blei läuft.

Fig. 208.


k
T
a
b
l
U
d
c
e
K
N
1Meter
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Centimeter
1/25

Auch in einen der Arme ist ein Glasröhrchen eingesetzt, an welchem sich die Ausflußöffnung befindet. Die Führung ist durch zwei parallel liegende Bleistäbchen oder mit Blei überzogene Holzleisten hergestellt, welche auf Lagern ruhen, die in den Zapfenlöchern *e* des Deckenrahmens befestigt werden, und auf welche man vier Glasröhrchen dicht an die senkrecht stehende Säule des Rädchens dergestalt anlegt, daß sie ein Quadrat bilden, in welchem die Säule umläuft. Sobald diese mit Säure gefüllt wird, dreht sich das Rädchen regelmäßig um seine Axe, indem die Flüssigkeit aus dem offenen Arme gleichförmig ausfließt. Von der Menge der einfließenden Säure hängt die Höhe, bis zu welcher sich die Säule des Rädchens füllt, und die Geschwindigkeit seiner Drehung ab. Die Axe des Rädchens steht gerade im Mittelpunkte der Decke des Thurmes, auf welcher um ersteres herum ein hohler Cylinder aus Blei von etwa 0,1 m Höhe angelöthet ist, der den Zutritt der Säure, welche außerhalb desselben auf die Decke gegossen wird, verhindert. Von dem Cylinder laufen in gleichen Abständen von einander 16 bleierne Radien *d* aus, welche an die Decke des Thurmes angelöthet sind. Diese setzen sich in geraden Linien bis an die Peripherie eines gedachten Kreises fort, über welche hinaus das Rädchen die Säure nicht ausgießen kann, und ändern von dort an ihre Richtung dergestalt, daß zwischen je zwei derselben eines der genannten 16 Löcher zu liegen kommt. Auf diese Weise wird also der Raum auf der Decke des Thurmes in 16 Fächer getheilt, von denen jedes eine zum Säureabfluß dienende Oeffnung enthält, und die sämmtlich vom Rädchen mit gleichviel Säure gespeist werden.

Der Speisungsapparat für Säure wird in England gewöhnlich ganz von Blei angefertigt (siehe unten beim Gloverthurm), ist aber von Glas, wie bei Schwarzenberg abgebildet, entschieden leichter beweglich. Man sehe auch später beim Gloverthurm die detaillirten Zeichnungen von Vertheilungsapparaten für Säure. Da es doch immerhin öfters vorkommt, daß das Reactionsrad stehen bleibt, namentlich bei schwachem Säurezufluß, so ist die Einrichtung von Seybel in Liesing sehr empfehlenswerth, wonach die Vorrichtung bei jedem Umgange an eine Glocke anschlägt, die man von unten hören kann.

Vollständig vermieden ist wohl das Stehenbleiben von Reactionsrädern bei der in Griesheim angewendeten Construction, wo das untere Ende des (vollständig aus Glas gefertigten) Drehkörpers in eine Kugel ausgeht, die mit dem Obertheile zusammen auf Schwefelsäure schwimmt, so daß also die Reibung an jener Stelle ganz aufgehoben ist, und auch bei etwaigem Schiefgehen in der Führung keine Störung eintritt. Dieser Apparat wird weiter unten, bei Besprechung der „centralen Regulirung“ in derselben Fabrik, abgebildet werden.

In England hat man in den letzten Jahren fast durchgängig die beweglichen Säurevertheiler (Reactionsräder) ganz aufgegeben und ist zu einem anderen Systeme übergegangen, welches denselben Dienst leistet, ohne irgend welchen Störungen ausgesetzt zu sein. Ich habe dieses System in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 603 wie folgt beschrieben.

Die beweglichen Speisevorrichtungen sind durch eine Ueberlaufvorrichtung ersetzt worden, welche in äußerst mannigfacher Form, aber immer nach demselben Princip construirt ist. Wir wollen sie hier in einer der besten uns vor-

gekommenen Formen zeigen, bemerken aber, daß man diese Vorrichtung, statt als kreisförmigen Trog, auch in elliptischer oder oblonger Form, oder als Rinnen und dergleichen ausführen kann, ohne ihre Wirkung zu verändern.

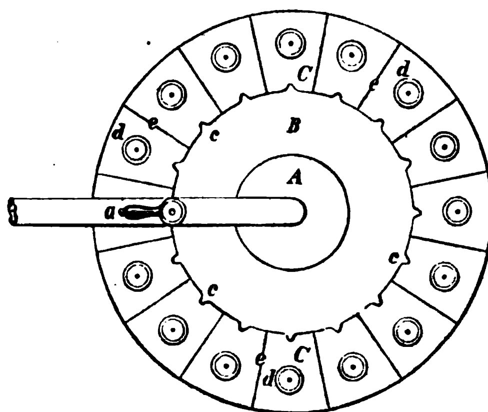
In allen Fällen finden wir ein erstes (fast immer cylindrisches) Gefäß, in welches die Säure, das Wasser u. dergl. einläuft, um am Boden in ein zweites Gefäß überzutreten, das mit einer Anzahl von Ueberläufen versehen ist, und stets übervoll gehalten wird.

Jeder Ueberlauf communicirt mit einem besonderen Rohre, sei es durch eine kleine offene Rinne, sei es durch eine Abtheilung in einem dritten Gefäße, mit entsprechendem Wasserverschlusse. Es ist also nur nöthig, darauf zu halten, daß alle Ueberläufe gleichmäßig functioniren, und da sie alle äußerlich sichtbar sind, so ist diese Bedingung leicht herzustellen; eine etwaige Störung wird sofort bemerkt und ist leicht wieder zu beseitigen.

Man kann dies z. B. schon in der Art ausführen, daß man die Flüssigkeit in eine oder mehrere Bleirinnen laufen läßt, welche an den Seiten mit so viel Einschnitten versehen sind, als Vertheilungsröhren angewendet werden sollen. Durch mehr oder weniger tiefes Einschneiden regulirt man die Ueberläufe so, daß sie möglichst gleichmäßige Strahlen liefern. Dies ist aber immerhin eine ziemlich rohe Vorrichtung; weit vorzuziehen ist diejenige, welche in Fig. 209 bis 211 (a. f. S.) dargestellt ist, wovon Fig. 209 einen Grundriß, Fig. 210 einen Querschnitt, Fig. 211 eine perspectivische Ansicht mit theilweise weggeschnittenen Wänden zeigt. Aus dem Hahne *a* läuft die Flüssigkeit in das Mittelgefäß *A*; der Deckel *b* ist nicht unter allen Umständen nöthig, aber oft erwünscht und jedenfalls lose anzubringen, so daß das Innere von *A* leicht zugänglich bleibt. Natürlich kann man statt eines Hahnes *a* auch deren zwei anbringen, z. B. bei dem Gloverthurme, wo man gleichzeitig mit Nitrose und mit Kammersäure speist. Unten ist *A* ausgeschnitten, so daß freie Communication mit dem weiteren, aber viel niedrigeren Troge *B* stattfindet. Dieser ist ringsum mit Schnanzen *c* versehen, welche ziemlich dicht neben einander stehen können. Wir zeigen hier deren 16 Stück, es können aber natürlich ganz beliebig viele vorhanden sein. Sobald *B* einmal angefüllt ist, müssen alle Schnauzen gleichmäßig laufen, was durch gute Nivellirung des Apparates in erster Linie und durch Nacharbeiten der Schnauzen in zweiter Linie ein- für allemal bewirkt wird. Das Gefäß *B* ist concentrisch von dem weiteren Troge *C* umgeben, welcher in ebenso viele wasserdicht abgeschlossene Kammern zerfällt, als Schnauzen *c* vorhanden sind. Jede Kammer hat im Boden ein mit hydraulischem Verschlusse abgedichtetes Rohr *d*, das in die Decke des Koksthurmes, Plattenthurmes u. dergl. führt. Im vorliegenden Falle ist der hydraulische Verschluß dadurch erreicht, daß die Rohre *d* etwas nach oben hervorragen und mit einer unten nicht dicht schließenden Kappe bedeckt sind; selbstredend kann man den Verschluß auch anders machen, oder kann ganz offene Röhren anwenden und den Abschluß an oder gerade unterhalb der Thurmdecke anbringen. Die Scheidewände *e* zwischen den einzelnen Kammern werden am besten, wie hier gezeigt, derart ausgeschnitten, daß bei Verstopfung eines der Vertheilungsrohre *d*, wodurch natürlich die entsprechende Kammer sich bald füllen muß, deren Inhalt nicht nach außen, sondern in die beiden daneben befindlichen Kammern

überläuft. Die ganze Vorrichtung wird in chemischen Fabriken wohl meist aus Blei gemacht werden, und ist auch dann am leichtesten zu reguliren, da man in diesem Falle die Schnauzen *c* am leichtesten nacharbeiten kann; selbstredend ist aber auch die Construction aus Eisen, Steinzeug und dergl. nicht ausgeschlossen. Wer sie einmal gebraucht hat, wird sicher nicht mehr zu dem Reactionsrade zurückkehren.

Fig. 209.



Briegleb (Deutsch. Pat. Nr. 10386) braucht als Vertheilungsapparat einen Hartbleikegel, auf dessen Spitze ein Strahl Säure geleitet wird. Der obere Theil des Kegelmantels ist glatt, aber der untere Theil geriffelt, so daß die Säure in eine Anzahl von Strahlen zertheilt wird, welche in einem ringförmigen, die Basis des Kegels umgebenden Gefäße aufgefangen und gesondert durch Röhren abgeleitet werden. Ein solcher Apparat kann gewiß

Fig. 210.

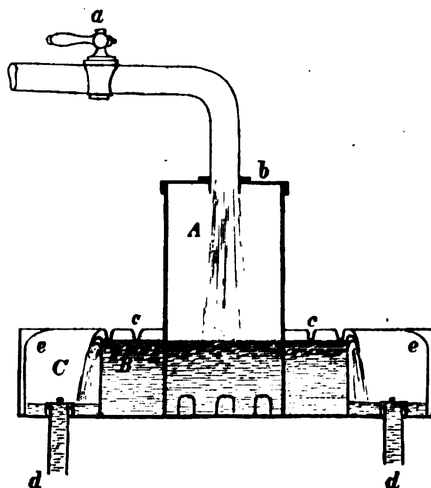
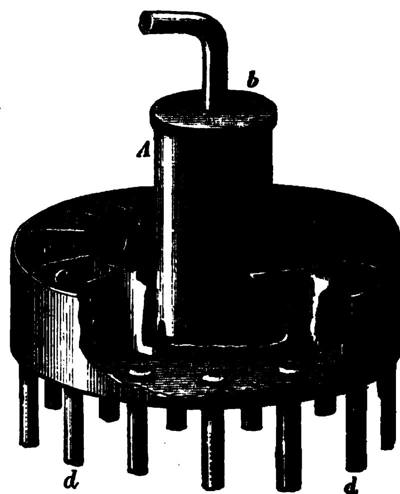


Fig. 211.



richtig functionirend gemacht werden, wird aber jedenfalls viel schwieriger immer in Ordnung erhalten werden, als der eben beschriebene Ueberlaufapparat.

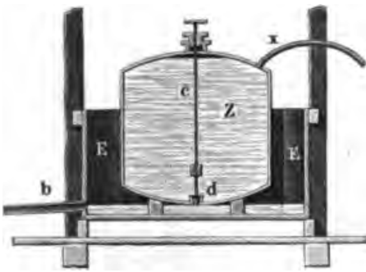
Brock und Saye (Engl. Pat. Nr. 11492, 1885) beschreiben einen ziemlich complicirten Vertheilungsapparat mit mechanisch rotirender Trommel.

Selbstverständlich arbeitet irgend welcher Thurmapparat, sei es nun ein

Gay-Lussacthurm, ein Gloverthurm, ein Salzsäure-Condensationsthurm oder sonst ein ähnlicher Apparat, um so wirksamer, je gleichförmiger die Flüssigkeit über seinen Querschnitt vertheilt ist. Ebenso ist es selbstredend, daß Thürme von großem Horizontalquerschnitt mehr Zuflußöffnungen als engere Thürme brauchen. Man kann die allgemeine Regel aufstellen, daß auf 1 qm Oberfläche der Thurmdecke nicht unter zehn Vertheilungsröhren kommen sollen; aber dies ist nur das Minimum, welches in vielen Fabriken, und zwar jedenfalls zum Vortheil der Arbeit, überschritten wird.

Der regelmäßige Zufluß von Säure in den Gay-Lussacthurm ist von größter Wichtigkeit für seine vortheilhafte Arbeit. Der ganze Bleikammerproceß ist darauf angelegt, einen so continuirlichen und stetigen Gang wie möglich zu nehmen, und das große Volumen der Bleikammern dient dabei noch als ein Regulator, ähnlich dem der Gebläsemaschinen, so daß die Gase beim Austritte aus den Kammern mit möglichst gleichartiger Geschwindigkeit und Zusammensetzung ausströmen oder wenigstens ausströmen sollen. Es soll also in gleichen Zeiträumen die gleiche Menge von Salpetergasen austreten, und diese soll im Absorptionsthurme immer wieder die gleiche Menge Schwefelsäure vorfinden, damit weder Salpetergas entweicht, noch zu schwache Nitrose entsteht. Wenn aber die Säure bei gleich bleibender Hahnöffnung aus einem Behälter ausfließt, so wird dies anfangs, bei vollem Behälter, sehr viel schneller geschehen als später, wenn der letztere fast leer ist, und es würde also der Thurm in sehr ungleicher Weise gespeist werden. Die Ausflußgeschwindigkeiten einer Flüssigkeit nehmen im Verhältniß zur Quadratwurzel aus den Druckhöhen ab; das heißt, wenn der Behälter 1 m hoch gefüllt ist, so wird die Säure doppelt so schnell fließen, als wenn sie nur $1/4$ m hoch steht — beides Fälle, welche in der Praxis leicht vorkommen.

Fig. 212.



Um nun einen ganz regelmäßigen Zufluß der Absorptionssäure in den Thurm zu bewirken, sind verschiedene Vorrichtungen angewendet worden, außer der schon oben nach Schwarzenberg angegebenen. Dahin gehört z. B. das Mariotte'sche Gefäß, Fig. 212 (nach Knapp's Chem. Technologie). Es ist das nämliche, wie bei den Oellampen mit Sturzgefäß. Der Behälter Z ist mit der Mündung nach unten in einem offenen Bleiuntersatz E so aufgestellt, daß diese Mündung in die daselbst befindliche Schwefelsäure eintaucht. Es kann daher vorerst aus Z nichts ausfließen. Sowie aber die Säure aus E durch das Rohr b auf den Koksthurm abläuft, sinkt der Spiegel E, die Mündung von Z wird frei, es treten einige Luftblasen ein und Säure fließt so lange aus, bis der anfängliche Stand und die Sperrung der Mündung von Z wieder eingetreten ist. Das Ventil d mit der durch die Stopfbüchse gehenden Ventilstange c dient zum Schließen der Oeffnung von Z, während dieser Behälter durch das Rohr x gefüllt wird.

In einfacherer, der Oellampe nicht so direct nachgebildeter Gestalt habe ich dasselbe Princip vor einer Reihe von Jahren in englischen Fabriken angewendet gesehen. In Fig. 213 ist *A* ein ziemlich großes Bleigefäß, welches durch die vom Boden zum Deckel gehenden, überbleiten Eisenstangen gegen das Zusammensinken geschützt ist. Man brachte diese Stangen namentlich deshalb an, weil die Luft in *A* unter einem geringeren als dem äußeren Drucke steht, und nannte deshalb auch diese Gefäße Vacuum-Retorten. Sie werden durch den Trichter *b* gefüllt, wobei die Luft durch *d* entweicht, und wird dann *b* durch das conische Ventil *c* und *d* durch einen Pfropf dicht verschlossen. Der Hartbleihahn *e*, welcher ganz dicht schließen muß, setzt sich in ein Rohr *i* fort, welches in das kleine Gefäß *B* etwa

Fig. 213.



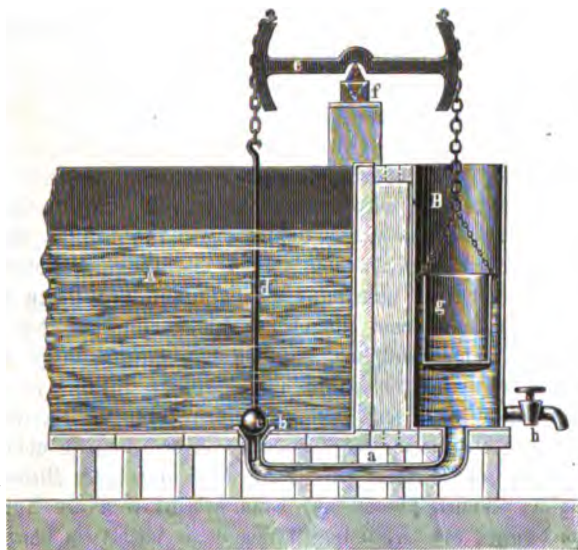
halb hineinragt. Unten ist in *B* ein Abflußrohr *f* angebracht, dessen Weite etwas weniger beträgt, als die Bohrung von *e*. Wenn man nun den Hahn *e* öffnet, so wird Säure ausfließen und Luft nach *A* zugleich zurücktreten; da aber die Säure aus *B* durch *f* nicht so schnell auslaufen kann, als sie einläuft, so wird ihr Spiegel in *B* steigen, und sobald er die Mündung von *i* verschließt, wird keine Säure mehr aus *A* ausfließen können, weil keine Luft mehr hinein kann: sowie aber aus *f* wieder so viel ausfließt, daß die untere Mündung von *i* frei wird, werden einige Luftblasen nach *A* eindringen und dafür Säure ausfließen, so daß der Säurestand in *B* immer fast genau derselbe bleiben wird, bis *A* ganz geleert ist. Die Säure fließt also immer unter demjenigen Drucke aus *f* aus, welcher durch den Verticalabstand zwischen der Mündung von *i* und der Ansatzstelle von *f* bedingt wird, also in ganz gleichmäßigem Strahle. Sie gelangt dann

in das Gefäß *C*, und aus diesem durch den intermittirenden Heber *g* nach dem Koksthurme.

Die Vacuumretorten sind später wieder aufgegeben worden, weil ihre Wirksamkeit durchaus darauf basirt, daß keine Luft nach dem Gefäße *A* anders als durch den Hahn *e* eindringen kann; sonst muß das Gefäß *B* überfließen, und die Wirkung des Apparates als Regulator hört überhaupt auf. Es ist aber sehr schwer, die Stellen bei *b* und *d* immer vollkommen luftdicht abzuschließen, und kam öfters ein solches Ueberfließen vor. Auch konnte wegen des minderen Druckes in *A* Luft durch die kleinsten Löthfugen im Blei ꝛc. eindringen.

Besser erfüllt den Zweck der in Schwarzenberg's Beschreibung kurz angedeutete Balancierapparat, welcher jetzt etwas ausführlicher erläutert werden soll. In Fig. 214 ist *A* der große Säurebehälter auf der Höhe des Koksthurmes,

Fig. 214.



ein mit Blei ausgekleideter Holzkasten, welcher nur von Zeit zu Zeit gefüllt wird. Daneben steht ein ebenso hoher, 30 cm weiter Cylinder von Blei, *B*; beide communiciren ganz unten durch das Bleirohr *a*. Nach dem Behälter *A* zu läuft *a* in einen Hartbleiventilsitz *b* aus, welcher conisch ausgebohrt ist. Darin spielt ein kugelförmiges Ventil *c*, ebenfalls von Hartblei, welches sich nach unten in eine kleine Führungsstange, nach oben in eine überbleite Eisenstange *d* fortsetzt, die aus *A* herausragt. Sie ist durch eine kurze Kette an einem Arm des eisernen Balanciers *e* aufgehängt. Dieser letztere schwingt mit seinem Centrum auf einer stählernen Schneide *f* und trägt an seinem anderen, gerade über *B* befindlichen Arme ebenfalls eine Kette, an der ein Bleieimer *g* in den Cylinder *B* hineinhängt. Der Eimer *g* wird so weit mit Säure gefüllt, daß er bis zu einer gewissen Tiefe in die in *B* befindliche Säure einsinkt, und da man durch

Zufügen oder Wegnehmen von Säure aus *g* diese Tiefe, und damit den Stand der Säure in *B* selbst noch nachträglich beliebig reguliren kann, so verdient der Eimer als Schwimmer den Vorzug vor dem von Schwarzenberg abgebildeten geschlossenen Bleischwimmer. Der Eimer *g* wird nun so belastet und seine Kette so lang gemacht, daß bei einem bestimmten Stande der Säure in *B* das Ventil *c* die Oeffnung *b* verschließen muß. Das Ventil *c* mit der Stange *d* und seiner Kette ist nämlich fast ebenso schwer, als der Schwimmer *g* mit seiner Kette, und verschließt so lange die Oeffnung *b*, als ein Theil des Gewichtes von *g* noch durch den Auftrieb der Säure in *B* entlastet wird. Wenn aber der Hahn *h* zu laufen anfängt und der Schwimmer sinkt, so wird vermittelst des Balanciers *e* die Stange *d* gehoben und die Kugel *c* läßt die Oeffnung *b* frei; es fließt wieder Säure durch *a* nach *B* hinüber, hebt den Schwimmer *g*, *c* sinkt in seine Stellung zurück und verschließt *b* wieder. So wird in kleinen Oscillationen von *e* immer ganz dieselbe Menge von Säure in derselben Zeiteinheit aus *B* ausfließen, da dies nur von dem Gewichte von *g* und der Länge seiner Kette abhängt, dagegen unabhängig von der Höhe des Säurestandes in *A* ist. Die Enden des Balanciers *e* sind als Bogensegmente gestaltet, um ihre kreisförmige Bewegung mittelst der Ketten in eine geradlinige für die Stange *d* und den Eimer *g* zu übertragen.

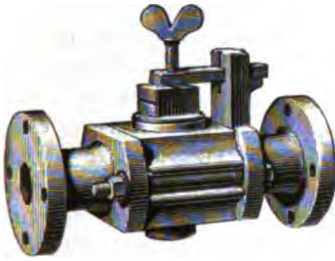
So wie der Apparat früher in den Büchern abgebildet worden und auch in vielen Fabriken ausgeführt worden ist, arbeitet er nicht gut, und ist sogar an vielen Orten, wo er bestand, wieder abgeschafft worden. Erstens findet man den Balancier immer mit einem hohlen Centrum auf einem Stift schwingend abgebildet; dabei ist aber die Reibung so groß, und wird durch Rosten des Eisens bald so viel größer, daß er nicht mehr oscilliren will und stecken bleibt. Dies kann nicht geschehen, wenn man eine obiger Zeichnung gleiche oder entsprechende Stahlschneide anbringt, ähnlich wie bei feinen Wagen; wenn sie vernickelt ist, hält sie sich eher rostfrei. Vor Allem aber darf das Ventil *c* in diesem Falle nicht ein abgestutzter Kegel sein, wie er in den Büchern abgebildet ist. Die Führung durch die Bogenarme des Balanciers ist doch nicht so absolut lothrecht, daß sich ein Ventilconus nicht in seinem Sitz beim Auf- oder Niedergange durch Schiefstellung festklemmen könnte, und dann arbeitet eben der Apparat wieder nicht. Wenn dagegen das Ventil kugelförmig ist, so schadet ein schiefes Auffallen desselben überhaupt gar nichts, da es doch immer schließt, und von Festklemmen ist gar nicht die Rede. Während diejenigen Fabrikanten, welche die eben erwähnte unvollkommene Einrichtung eines Ventilconus hatten, durch das fortwährende Versagen desselben meist zu ihrer Beseitigung veranlaßt worden sind, arbeitet die oben beschriebene eines Kugelventils mit größter Leichtigkeit und Regelmäßigkeit, und kann sehr empfohlen werden. Zur Zeit haben manche der größten Fabriken auf eine automatische Regulirung dieser Art, nur aus Unkenntniß der richtigen Construction, ganz verzichtet, und überlassen es den Arbeitern, den Ablaßhahn des Säurebehälters je nach dessen Füllung zu stellen — ein sehr rohes Verfahren, zu dessen Beibehaltung nach Obengesagtem gar kein Grund vorliegt.

(Es ist schon öfters von „überbleiten“ Eisenstangen die Rede gewesen, und soll hier ein- für allemal gesagt werden, daß man dazu am besten die Eisenstange

in ein genau passendes, gezogenes, gepreßtes Bleirohr steckt und beide Enden zulöthet.)

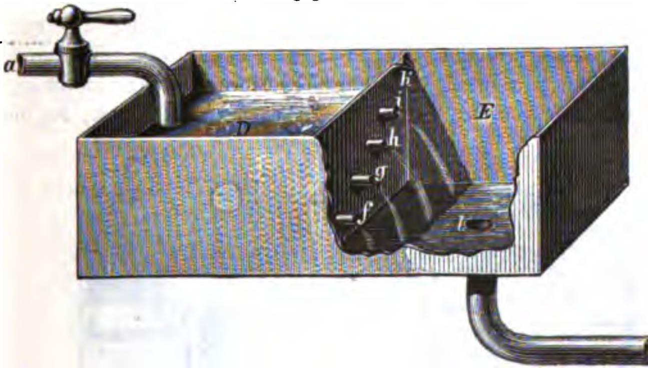
Bei dieser Gelegenheit sei auf die im Jahre 1892 von Ernst March Söhne in Charlottenburg eingeführten Säurehähne hingewiesen, die eine von der gewöhnlichen ganz abweichende Construction haben. Der mittlere Theil besteht aus Steinzeug und ist mit den beiden metallenen (Hartblei-) Ansätzen durch Schraubbolzen verbunden. Die Hahnlilie wird durch eine oben wirkende Schraube von Metall fest in den Sitz eingepreßt, so daß ein Lecken verhütet wird, während man doch bei Festklemmen des Hahnes durch Lockern der oberen Schraube nachhelfen kann. Diese Hähne, welche in Fig. 215 abgebildet sind, sollen die Vorzüge der Metall- und Thonhähne vereinigen.

Fig. 215.



In England benutzen verschiedene große Fabriken den in Fig. 216 gezeigten Apparat zur Controle darüber, mit welcher Menge von Flüssigkeit die Thürme gespeist werden. Die Vorrichtung wird zwischen den Hahn *a* (Fig. 211, S. 477) und das Mittelgefäß *A* eingeschaltet. Die Flüssigkeit läuft aus *a* in einen durch eine Zwischenwand getheilten Bleikasten. Die Abtheilung *D* steht mit *E* durch vier in verschiedenen Höhen angebrachte Röhren *f g h i* und die Ueberlaufschnauze *k* in Verbindung; am Boden von *E* ist das weite Ablaufrohr *l*. Je nachdem der Hahn *a* mehr oder weniger weit geöffnet ist, wird der Kasten *D* sich mehr oder weniger füllen und die Flüssigkeit bei stärkster Speisung aus allen Röhren und der Schnauze *k*, bei schwächerer aus immer weniger der Röhren nach *E* überlaufen. Wenn man also den Arbeiter z. B. instruirt, er solle mit drei Röhren arbeiten, so wird nur *f*, *g* und *h* laufen dürfen und eine fast constante Druckhöhe bis *h* gewahrt bleiben u. s. f. Selbstredend ist dies weit genauer als die Stellung des Hahnes *a* nach bloßem Gefühl und functionirt auch unabhängig von dem Flüssigkeitsstande in dem großen Behälter, der durch *a* entleert wird.

Fig. 216.



Diese einfache Vorrichtung wird sehr gelobt und scheint dem Bedürfnisse genügend zu entsprechen.

Sehr vollkommen ist die ganz centralisirte Art der Säurevertheilung in der Fabrik Griesheim. Die 60 grädige Säure wird dort zunächst zur Speisung eines großen Nachthurmes von 9 × 3 m Grundfläche verwendet, in dem sie in 480 Strahlen zertheilt wird (S. 466). Diese Strahlen münden in kleine S-förmige, an der Thurmdecke angegossene hydraulische Verschlüsse aus. Der Zugwiderstand in diesem Thurme beträgt etwa 2 bis 3 mm. Die hier entstehende schwache Nitrose wird wieder in die Höhe gepumpt und es werden damit sieben gewöhnliche Gay-Lussacthürme für ebenso viel Kammersysteme gespeist. Da nun natürlich nicht immer ganz dieselbe Menge Säure für jeden dieser sieben Thürme erfordert wird, so geschieht die Vertheilung auf die Einzelthürme mittelst eines siebenfächerigen Reactionsrades mit verstellbarer Fächerbreite. Auf den die Fächer trennenden Zwischenwänden liegen nämlich verschiebbare, schwach geneigte Bleirinnen von der Breite des Faches selbst. Dadurch, daß man diese

Fig. 217.

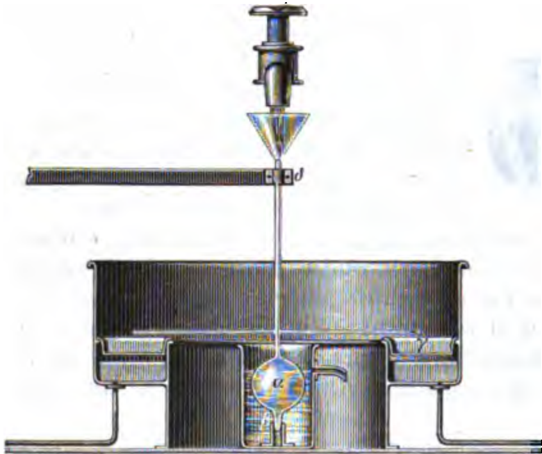


Fig. 218.

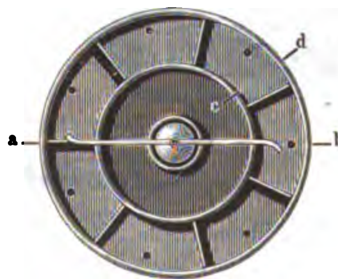
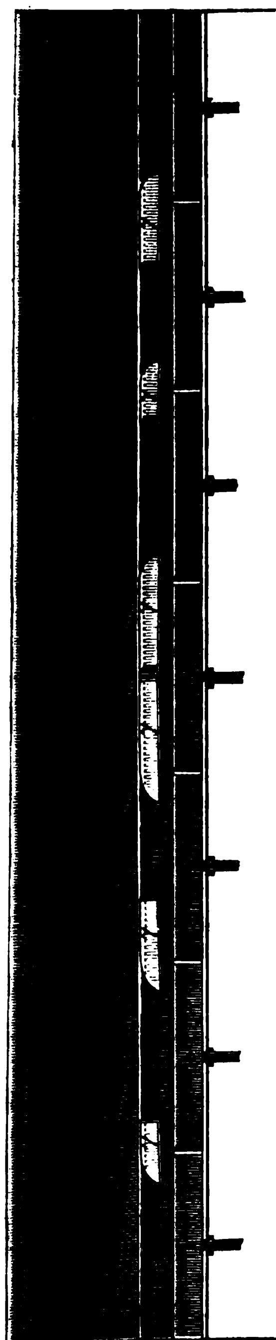


Fig. 219.



Rinnen mehr oder weniger hin und her schiebt, bewirkt man, daß das Reactionsrad bei seinem Kreisen jedes der sieben Fächer mehr oder weniger lange bedient, kann also die für jedes bestimmte Säuremenge danach abändern. Natürlich führt von jedem der sieben Fächer ein Rohr zu einem anderen, auf dem betreffenden Gay-Lussacthurme selbst angebrachten Säurevertheiler von gewöhnlicher Construction. (Ganz in derselben Weise wird die aus den Gay-Lussac's kommende starke Nitrose,


Fig. 220.

gemischt mit neuer Salpetersäure, Abfallsäure und so weiter, durch ein siebenfächeriges, verstellbares Reactionsrad nach Bedarf den sieben Glover-thürmen der einzelnen Kammersysteme zugeführt, die weit von der Centrale abliegen.)

Die (durch freundliche Mittheilung von Herrn Director Stroof erhaltenen) Figuren 217 bis 220 erläutern das Gesagte noch besser. Fig. 217 zeigt das Reactionsrad, das durch die hohle Glaskugel α getragen wird, die in einem mit Säure gefüllten Gefäße schwimmt (vergl. S. 476). Der Zapfen β und ein auf dem Boden des kleinen Gefäßes befestigtes Rohrstück bilden die untere, eine dicht unter dem Trichter angebrachte Schelle δ die obere Führung. Die Schenkel des Wasserrades geben die Säure an eine concentrische Rinne ab, welche hier z. B. in sieben gleiche Abtheilungen *a, b, c, d, e, f, g* (Fig. 218), jede mit einem Ablaufrohre versehen, getheilt ist. Wenn weiter nichts vorhanden wäre, so würde natürlich jede der Abtheilungen die gleiche Menge Säure erhalten. Um es aber nun zu ermöglichen, den sieben Abtheilungen, entsprechend dem Bedürfnisse der sieben Thürme, verschiedene Mengen von Säure zuzuführen, sind die (in Fig. 219 in größerem Maßstabe abgebildeten) Einhängerinnen γ angebracht; durch Hin- und Herschieben derselben kann jede beliebige Aenderung in der Vertheilung der Säure vorgenommen werden. Als Beispiel ist hier in Fig. 220 ein abgewickelter concentrischer Schnitt durch die sieben Abtheilungen gegeben, der zeigt, wie durch Stellen der Rinnen γ die sechs Abtheilungen *a, b, c, e, f, g* die Säure nach dem Verhältniß 7, 7, 7, 8, 5, 8 erhalten, während *d* nichts bekommt, weil das betreffende System nicht arbeitet.

Apparate zur Säurehebung.

Es ist wohl nur selten möglich, den Säurebehälter oben auf dem Absorptionsthurme direct durch Fall mit concentrirter Säure zu speisen; ganz unmöglich ist dies immer, wo man die Concentration im Gloverthurme vornimmt. Man

braucht also einen Apparat, um die Säure auf die Höhe des Absorptionsthurmes zu heben; derselbe Apparat wird dann auch angewendet, um die Nitrose und respective die Kammersäure auf die Höhe des Denitrirungsapparates zu heben. Gewöhnliche Druckpumpen sind hierzu nicht anwendbar, weil sich solche nicht ohne die Anwendung von Metallen machen lassen, welche von den Säuren angegriffen werden, wenigstens nicht für solche Quantitäten, als die, um welche es sich hier handelt. Zum Glück hat man zwei Metalle, welche der Schwefelsäure gut widerstehen, nämlich das Gußeisen und das Blei, und mit Hilfe dieser kann man einen Apparat construiren, in dem die Druckpumpe nur indirect wirkt, nämlich durch Compression einer Luftsäule, welche dann in den eigentlichen Hebeapparat eintritt und die Säure auf beliebige Höhen drückt. Ein ähnliches Princip wird schon längst in den Zuckerfabriken angewendet, wo man ebenfalls einen Grund hat, um das directe Pumpen zu vermeiden, nämlich den, daß solche Pumpen nicht ganz rein zu halten sind und durch entstehende Säure die Zuckersäfte verderben würden. Man hebt daher die Säfte dadurch, daß man sie in einen kleinen stehenden Dampfkessel treten läßt, von dessen Boden aus ein Steigrohr abgeht, und daß man darauf oben Dampf einströmen läßt, dessen Druck dann die Flüssigkeit in dem Steigrohr in die Höhe treibt, bis der Montejus, wie man den Apparat nennt, vollständig geleert ist. Da die zu hebenden Säfte meist siedend heiß sind, so werden sie nicht gar zu sehr durch condensirten Dampf verdünnt. Genau in derselben Weise ließe sich nun in der Schwefelsäurefabrikation nicht verfahren; denn die starke Säure würde den einströmenden Dampf sofort condensiren, und somit nicht nur keinen Druck von demselben erfahren, sondern sogar Saugkraft auf ihn ausüben und zugleich ganz verdünnt und heiß, also für Absorption der Salpetergase unbrauchbar werden. Man soll zwar den Dampf in der Art verwenden können (nach Kerl-Stohmann's Chem., 3. Aufl., **6**, 239), daß man mit dem Druckkessel noch einen anderen in Verbindung bringt, und gespannten Dampf in den letzteren eintreten läßt, wo er die Luft darin plötzlich ausdehnt und diese dann auf das Niveau der Säure in dem ersten Kessel drückt und sie in dem Steigrohre hebt. Wenn eine solche Einrichtung wirklich in der Praxis ausgeführt worden sein sollte, so ist sie jedenfalls sehr unzweckmäßig; es wird mehr Dampf dabei gebraucht werden, als man zum Betriebe einer Luftpumpe gebraucht und ein Theil des Dampfes wird ganz sicher hinüber nach dem Druckkessel gelangen und dort condensirt werden.

Es wird also allgemein in der Art gearbeitet (nach Richardson und Watt's Chemical Technology, vol. I, part V, p. 217 wäre dieses Verfahren zuerst um 1838 von Harrison Blair eingeführt worden), daß man durch eine kleine Gebläsemaschine (Luftpumpe) comprimirte Luft in dem Druckkessel auf die Oberfläche der Säure wirken läßt, völlig analog, wie der Chemiker in seiner Spritzflasche durch Einblasen von Luft die Flüssigkeit durch das Steigerohr in die Höhe treibt. Man ist dabei an keine bestimmte Höhe gebunden, wenn man nur die Apparate stark genug macht, um dem Drucke zu widerstehen, und wenn die Luftpumpe die nöthige Kraft besitzt.

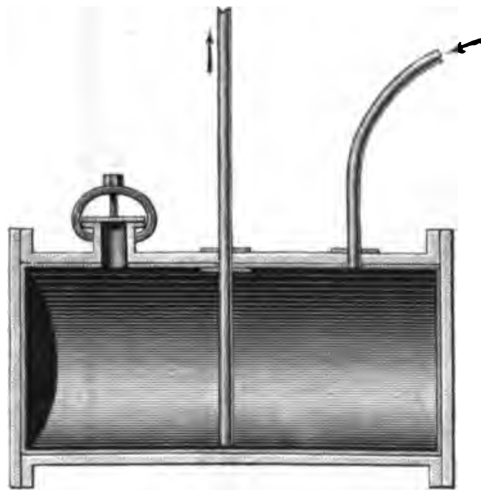
Die Luftpumpen werden größtentheils so construirt, daß der Dampfcylinder und der Luftcylinder beide auf einer gemeinschaftlichen horizontalen Grundplatte

befestigt, resp. an diese angegossen sind, und durch eine gemeinschaftliche Kolbenstange mit einem Kolben an jedem Ende betrieben werden. Ein zwischen Gleitbacken gehendes Querhaupt giebt die Führung und ein ziemlich schweres Schwungrad sorgt für gleichmäßige Bewegung. Die Dimensionen der Pumpe werden je nach der Größe der Fabrik gewählt; für ein Kammersystem von circa 4000 bis 6000 cbm genügt ein Dampfcylinder von 0,204 m, ein Luftcylinder von 0,305 m Durchmesser und ein Hub von 0,457 m, mit 40 bis 60 Touren pro Minute, um sämmtliche concentrirte Säure, Nitrose und Kammersäure zu heben. Das Luftdruckrohr ist dabei 0,030 bis 0,037 m weit. Auf die Construction der Ventile dieser Pumpe ist viel Sorgfalt zu verwenden; wenn sie zu heftig schlagen,

Fig. 221.



Fig. 222.



dauern sie nur sehr kurze Zeit; man muß aber ohnehin immer ein paar zum Auswechseln haben.

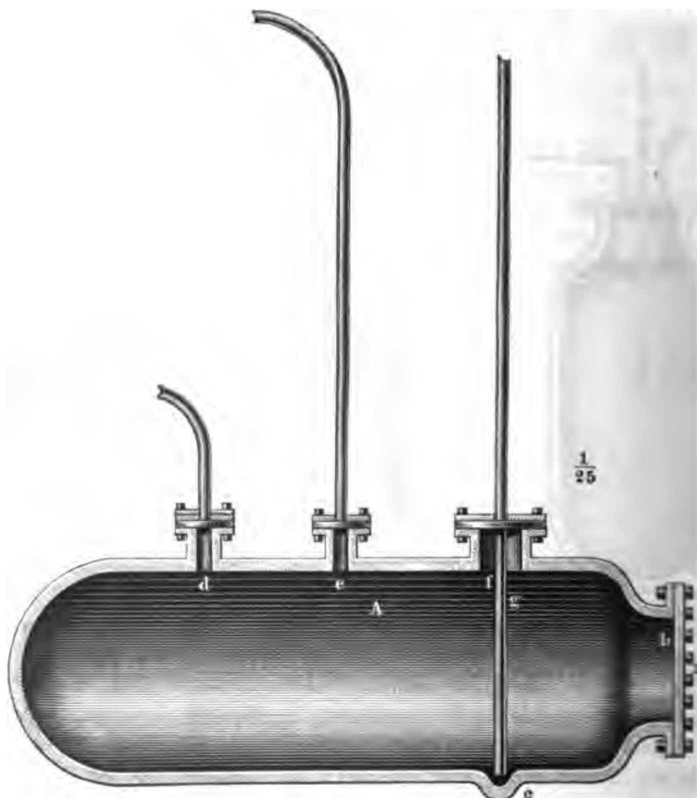
Der Verfasser dieses ließ übrigens den Retourdampf seiner mit Hochdruck betriebenen Gebläsemaschine in das Dampfrohr für die Kammern einmünden, deren eigener Dampfkessel nur mit $^2/_3$ Atmosphären Spannung arbeitete, und hatte so den Dampf zur Hebung der Säure fast ganz umsonst, da dann nur der Druckunterschied des Dampfes vor und hinter dem Cylinder als Kohlen consumirend in Betracht kommt [1]).

Man läßt das Druckluftrohr, welches von sehr starkem Bleirohr angefertigt sein muß, nicht direct von der Luftpumpe nach dem Druckkessel gehen, weil es dabei gar nicht zu vermeiden ist, daß Säure in den Luftcylinder zurückspritzt und

[1]) Dieser Absatz findet sich wörtlich in der ersten Auflage dieses Werkes, I, 370, aus dem Jahre 1879; trotzdem ist, jedenfalls in Folge eines Uebersehens, die darin beschriebene Einrichtung Gegenstand eines englischen Patentes von Sprengel, Nr. 10798, 1886, geworden.

die Ventile oder den Cylinder selbst bald ruinirt. Man führt vielmehr das Luftrohr erst wenigstens 3, besser 4 m in die Höhe, und dann ebenso tief hinunter, ehe es in den Druckkessel mündet. Nähe am Pumpenstiefel ist ein kurzes Zweigrohr mit Hahn angelöthet, aus welchem bei Beendigung des Pumpens die Luft ausgelassen wird. Zuweilen findet man daran auch ein Manometer angebracht; dieses nützt aber nicht viel, denn einmal wird es durch die gewaltsamen Oscillationen bei jedem Kolbenstoße bald ruinirt, und zweitens kann der Arbeiter viel bequemer als durch Anblick des Manometers schon an dem Geräusche der arbeitenden Pumpe und an dem Schlagen der Ventile wahrnehmen, ob sie leicht oder schwer, das heißt mit viel oder wenig Druck arbeitet.

Fig. 223.



Der Druckkessel selbst findet sich in verschiedenen Formen ausgeführt, am frühesten und auch jetzt noch häufig nach Art einer (englischen) Sodawasserflasche, wie in Fig. 221 (a. v. S.), als stehender, birnförmiger Cylinder, dann später als liegender Cylinder, Fig. 222 (a. v. S.), mit zwei aufgeschraubten Deckeln, aber neuerdings in England gewöhnlich, wie es Fig. 223 zeigt, als liegender Cylinder mit einem halbkugelig geschlossenen, und einem halsförmig zusammen-

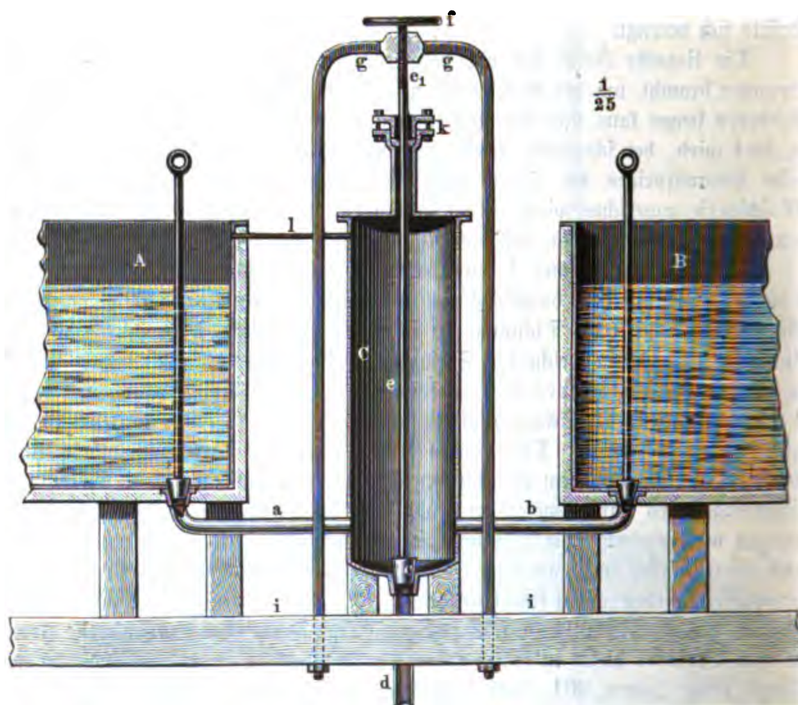
gezogenen und durch Mannlochdeckel verschlossenen Ende. Die Form Fig. 222 ist gewöhnlich mit Blei ausgekleidet, während bei Fig. 221 und Fig. 222 dies nicht der Fall ist. Man ist in England vollkommen davon abgekommen, das Gußeisen des Kessels durch Blei schützen zu wollen; selbst die Nitrose und die Kammersäure greifen das Gußeisen so wenig an, daß man einen solchen Schutz nicht braucht. In der Fabrik des Verfassers wurde ein gußeiserner Druckkessel nach fünfjährigem intensivem Gebrauch für alle drei Arten Säure noch völlig in gutem und brauchbarem Zustande gefunden. Das Ausfüttern mit Blei hat den Nachtheil, daß, sobald Luft durch den kleinsten Ritz zwischen das Blei und den Gußeisenmantel eindringen kann, sich große Beulen in dem Blei bilden, und der Schutz desselben ganz illusorisch wird, während das Lumen des Kessels sich verengt.

Die liegende Form hat vor der stehenden den Vorzug, daß man keinen Brunnen braucht, um den Kessel darin zu versenken, sondern daß derselbe auf dem Erdboden liegen kann und überall frei zugänglich ist, ferner daß, wenn der Druck zu stark wird, der schwächste Theil, das Mannloch, an der Seite liegt, wodurch beim Herausspritzen der Säure nicht so großer Schaden für Menschen und Maschinerie angerichtet wird, als bei senkrechtem Ausspritzen, besonders wenn man den Cylinder gleich so legt, daß das Mannloch von der Maschinerie abgewendet ist.

In Fig. 223 bedeutet *A* den Druckkessel, dessen Wände 0,050 m stark sind. *b* ist der Hals mit dem durch Schrauben angesetzten Mannlochdeckel *a*; ein dicker Gummiring bewirkt die Dichtung. *c* ist eine angegossene Ausbuchtung an der Unterseite von *A*, in welche das Steigrohr *g* hineinragt, um den Inhalt aus *A* so gut wie vollständig austreiben zu können. *d e f* sind drei Stutzen, von denen *d* zur Einführung der Säure, *e* zu der des Luftrohres und *f*, der weiteste, zu der des Steigrohres dient. Die Röhren haben sämmtlich starke angelöthete Bleiflanschen, welche auf dem Flansch der Stutzen *d e f* aufliegen, und indem lose Eisenringe oben darauf gelegt und alle drei durch Schraubenbolzen zusammengezogen werden, wird die Dichtung eine vollkommene. Der Füllstutzen *d* kann auch offen gelassen und nach jeder Füllung durch eine kleine aufgeschraubte Scheibe verschlossen werden; meist findet sich jedoch ein Einlaßventil für die Säure von der Gestalt, wie sie Fig. 224 (a. f. S.) zeigt. (Eine davon etwas verschiedene Form ist vom Verfasser dieses in seiner ersten Veröffentlichung über den Gloverthurm, Dingl. polyt. Journ. **201**, 350, beschrieben und abgebildet worden; die einfachen Stöpsel mit Hebelstangen, wie sie sonst in den Büchern, sämmtlich nach Muspratt, abgebildet sind, können keinen großen Druck aushalten.) *A* und *B* sind Säurebehälter, welche nicht gerade so dicht bei dem Druckventile *c* aufgestellt zu sein brauchen, als es die Figur angiebt. *C* ist ein Cylinder von starkem Blei, etwa 25 cm weit, dessen Mündung so hoch wie die Oberseite der Säurebehälter ist, welcher aber tiefer als diese ist, so daß sie durch die von ihrem Boden abgehenden Röhren *a* und *b* mit dem Cylinder *C* in Verbindung gesetzt werden können. *a* und *b* laufen im Boden der Säurebehälter in Hartbleiventilsitze aus, und sind für gewöhnlich durch conische Ventile mit langem überbleitem Handgriffe geschlossen; ein Druck wird auf diese von unten nicht ausgeübt; sie brauchen also nicht mit besonderen Hilfsmitteln dagegen versehen zu sein. Wenn man den Inhalt

eines der beiden, oder auch eines dritten, in der Zeichnung nicht sichtbaren, aber ebenso mit *C* communicirenden Säurekasten nach dem Druckkessel gelangen lassen will, so lüftet man den betreffenden Stopfen im Boden, während auch das Bodenventil *c* in *C* offen ist. Das letztere, welches sehr gut in seinen Hartbleisitz eingeschliffen sein muß, communicirt durch das Rohr *d* mit dem betreffenden Füllstutzen des Druckkessels (Fig. 223). Nach oben setzt es sich in die überbleite Eisenstange *e* fort, welche oben in ein Schraubengewinde e_1 ausläuft und mit dem Handrade *f* gedreht werden kann. Ein sehr starker eiserner Bügel *gg* mit einem entsprechenden Muttergewinde für die Schraube e_1 ist in dem Bodengebälk *ii* festgebolzt;

Fig. 224.



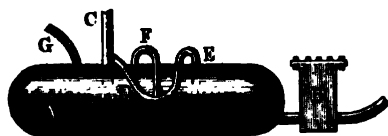
sowohl das Holz als die Eisenstangen müssen sehr stark sein, weil man beim Ein- und Ausschrauben des Ventils großen Zug ausüben muß. Da der Cylinder *C* ebenso hoch als *A* und *B* ist, so kann er nie überlaufen, und wenn die Säure in ihm ebenso hoch steht, als in dem betreffenden Säurekasten, so schraubt man das Ventil *c* mittelst des Handrades fest nieder, setzt auch den betreffenden Stöpsel in dem Reservoir selbst ein und läßt nun die Luftpumpe gehen. Dabei wird der volle Druck der (häufig 30 m zu hebenden) Säure auf dem Ventil *c* von unten lasten, und wenn dasselbe nicht ganz dicht niedergeschraubt ist, wird Säure mit Vehemenz herausspritzen. Obwohl bei einiger Vorsicht des Arbeiters dies nie vorkommen sollte, so haben doch verschiedene Unglücksfälle durch Bespritzen

mit Säure dahin geführt, daß man den Cylinder *C* mit einem Deckel und einer Stopfbüchse *k* versieht, durch welche die Stange *e* durchgeht; das Spritzen kann dann nichts schaden, da die Säure nicht heraus kann. Zugleich dient die Stopfbüchse als Führung für die Ventilstange, welche man sonst auf anderem Wege erreichen muß. Zuweilen (nicht immer) findet man auch ein kleines Verbindungsrohr *l* zum Abführen des etwa Ueberspritzenden in einen der drei Säurebehälter. Man kann auf diese Weise nach einander aus den drei Säurebehältern starke Säure, Nitrose und Kammersäure vermittelst desselben Druckkessels pumpen.

In der Chemischen Fabrik Rhenania ist die Stange *e* des Einlaßventils *c* (Fig. 224) mit dem auf dem Druckkessel angebrachten Lufthahne in der Art gekuppelt, daß, wenn der Kessel gefüllt ist, der Wärter den Lufthahn nicht irrthümlich zuerst schließen kann, sondern das Ventil *c* niederschrauben muß, ehe er den Lufthahn schließen und die Verbindung mit der Luftpumpe herstellen kann.

Eine automatisch wirkende Vorrichtung zur Füllung der Druckkessel, welche von Harrison Blair construirt ist und nach Mactear (Journ. of the Society of Arts 1878, p. 558) sehr gut arbeiten soll, ist im Folgenden nach Richardson und Watt's Chemical Technology, vol. I, part V, p. 217 wiedergegeben. In Fig. 225 ist *A* ein Cylinder von starkem Blei (? wohl Gußeisen!); *B* ein Ventilkasten, *C* ein Druckrohr, von welchem das Rohr *D* ein wenig oberhalb des Kessels abgezweigt ist. *D* setzt sich nach *E* fort und tritt dort etwa 10 cm tief in das Innere des Kessels ein. *F* geht nur gerade durch die Gefäßwandung hindurch und vereinigt sich mit *D* an dessen tiefster Stelle. *G* ist das Rohr, welches die Luft von der Pumpe herbringt. So lange als *D* keine Säure enthält, wird die Luft aus dem Kessel hindurchstreichen, und da auf diese Weise in dem Kessel kein Druck herrscht, so wird er sich von dem Ventilkasten aus füllen. Wenn aber das Gefäß voll ist, so kann die Luft nicht mehr aus *F* heraus; die Flüssigkeit wird dann aus *E* emporgetrieben, dessen obere Wölbung niedriger als die von *F* liegt, und indem sich die Heberröhre *D* füllt, kann die comprimirte Luft überhaupt nicht mehr auf andere Weise wirken, als daß sie die Säure in dem Druckrohre *C* herauftreibt und nach einem beliebigen Orte schafft. Sowie nun aber der Säurespiegel in dem Kessel sinkt, wird dies auch gleichzeitig in *D* der Fall sein, und sobald die untere Biegung von *D* frei geworden ist, wird die Luft hindurchströmen, die noch in *D* befindliche Flüssigkeit mit fortreißen und jetzt, nach Aufhebung des Druckes, das Spiel von Neuem durch Füllung des Kessels von *B* aus beginnen, ohne daß die Luftpumpe überhaupt unterbrochen wird.

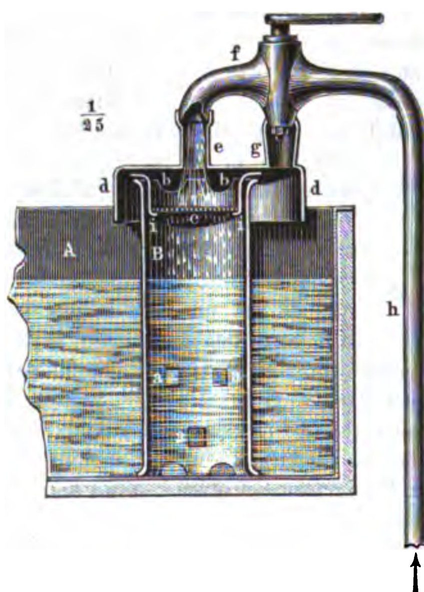
Fig. 225.



Wenn bei der allgemein üblichen Construction die Operation des Pumpens beendigt ist, so fängt die Luftpumpe, welcher jetzt kein Widerstand mehr geboten ist, auf einmal an, mit großer Geschwindigkeit zu gehen und macht durch das Geräusch den Arbeiter darauf aufmerksam, daß sie still gestellt werden muß; jetzt wird auch sofort der Lufthahn an dem von der Pumpe zum Druckkessel führenden Rohre aufgemacht. Trotzdem wird es nicht zu vermeiden sein, daß die

comprimirte Luft mit den letzten Antheilen der Säure aus dem Druckrohre oben mit Vehemenz heraustritt, und um dem Herumschleudern von Säure dabei vorzubeugen, muß man besondere Einrichtungen treffen, wie z. B. diejenige in Fig. 226. Man sieht daselbst in dem zur Aufnahme der Säure dienenden Reservoir *A* einen unten und oben offenen Bleicylinder *B* stehen. Dieser ist unten an einigen Stellen ausgezackt und die in ihn geschnittenen Löcher *a a* tragen noch weiter zur freien Communication der Flüssigkeit zwischen *B* und *A* bei. Auch oben ist der Rand von *B* mit einigen ziemlich großen Ausschnitten *b b* versehen. In den Cylinder *B* hängt von oben an einigen Bleistreifen *i i* die siebartig durchlöcherte Platte *c* herein, und er ist ferner von dem Deckel *d d* bedeckt, welcher jedoch nur lose aufliegt, und gerade vermittelst der Bleistreifen *i i* in einiger Entfernung von dem Rande von *B* gehalten wird, so daß die Luft zwischen dem letzteren und *d* entweichen kann. *d* hat einen 0,20 m tief herabreichenden Rand. Central über *B* ist *d* mit einem Röhrenansatze *e* versehen, in welchen der Hartbleihahn *f* des Druckrohres *h* eingelöthet ist; da es außerordentlich schwer ist, einen solchen Hahn, namentlich bei großem Drucke, dicht zu halten, so ist derselbe unten von dem Rohre *g* umgeben, welches ebenfalls in *d* einmündet und das Abtropfende nach *A* ableitet.

Fig. 226.

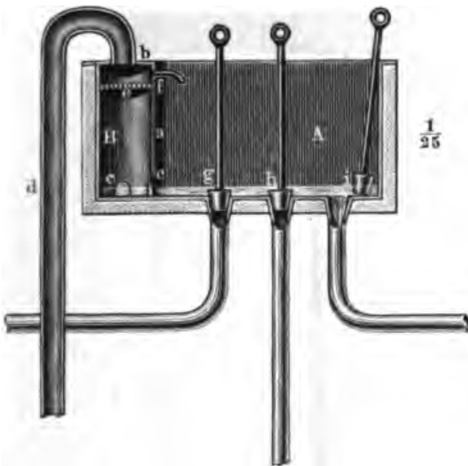


Die Vorrichtung wirkt nun in folgender Weise. Wenn die durch *h* emporgetriebene Säure oben ankommt, so fließt sie durch *f* und *e*, dann durch das Sieb *c* und in den Cylinder *B*, von wo sie leicht nach *A* übertritt. Wenn aber im letzten Stadium ein gepreßter Luftstrom zugleich mit Säure ankommt, so kann nicht nur die letztere jetzt nicht herumspritzen, sondern es kann auch der Luftstrom auf die Oberfläche der Säure im Reservoir nicht mehr in der Art wirken, daß sie umhergeschleudert wird, denn er bricht sich an dem Siebe *c* und entweicht durch die Oeffnungen von *c* und den ringförmigen Raum unter *d* ohne Schaden; die ihn begleitende Säure aber fließt durch das Sieb *c* ruhig ab. Der Hahn *f* (und das Rohr *g*) sind übrigens nur dann nöthig, wenn man mit einem einzigen Druckrohre mehrere ziemlich weit von einander entfernte Säurebehälter versehen will, z. B. eines auf dem Absorptionsthurme und zwei auf dem Gloverthurm; dann muß man das Druckrohr in zwei Zweige theilen und jedem seinen Abschlußhahn geben, von denen nur der des gerade zu füllenden Behälters geöffnet wird. Wenn jedoch die zu füllenden Behälter nahe an einander liegen, so braucht man kein-

Hähne, sondern kann sich der einfacheren Vorrichtung Fig. 227 bedienen, welche man auch noch bedeutend kleiner machen kann, als sie, der Deutlichkeit wegen, dort gezeichnet ist. In dem kleinen ausgebleieten Kasten *A* ist eine besondere Abtheilung *B* durch eine bleierne Scheidewand *a* und Decke *b* abgegrenzt. Unten ist die Wand von *B* mit den Auszackungen *c c* zur Communication mit *A* versehen. Das Druckrohr *d* mündet in den Deckel *b*; die Luft stößt sich an dem Siebe *e* und entweicht unschädlich aus der Röhre *f*. Im Boden von *A* sind drei Ventilsitze *g*, *h* und *i*, welche mit ebenso viel, nach verschiedenen Säurebehältern führenden Röhren verbunden sind; aber nur eines der Ventile wird immer offen gelassen (in der Zeichnung gerade *i*); die anderen beiden bleiben durch Pflöcke verschlossen; die mit ihnen communicirenden Behälter empfangen also nichts.

In kleineren Fabriken ist gewöhnlich nur ein Druckkessel vorhanden, welcher abwechselnd dazu dient, um sämmtliche starke Säure, Nitrose und Kammersäure aufzupumpen. Dabei muß freilich die Luftpumpe immer während der Zeit stillstehen, daß der Druckkessel sich aus irgend einem der Reservoire füllt; aber wenn das Kammersystem nicht 4000 bis 6000 m übersteigt, ist Zeit genug dafür vorhanden. Wo aber mehr Kammern (abgesehen von ihrer Gruppirung zu Systemen) vorhanden sind, da wird man wenigstens zwei Druckkessel gebrauchen, von denen gewöhnlich der eine für concentrirte Säure und für Nitrose, der andere für Kammersäure verwendet wird; alsdann kann immer noch dieselbe Luftpumpe den Dienst thun, indem man ihr Luftdruckrohr mit zwei, durch Ventile abschließbaren Abzweigungen versieht und immer einen Kessel sich füllen läßt, während der Inhalt des anderen aufgepumpt wird. Dabei wird also die Luftpumpe besser ausgenutzt.

Fig. 227.

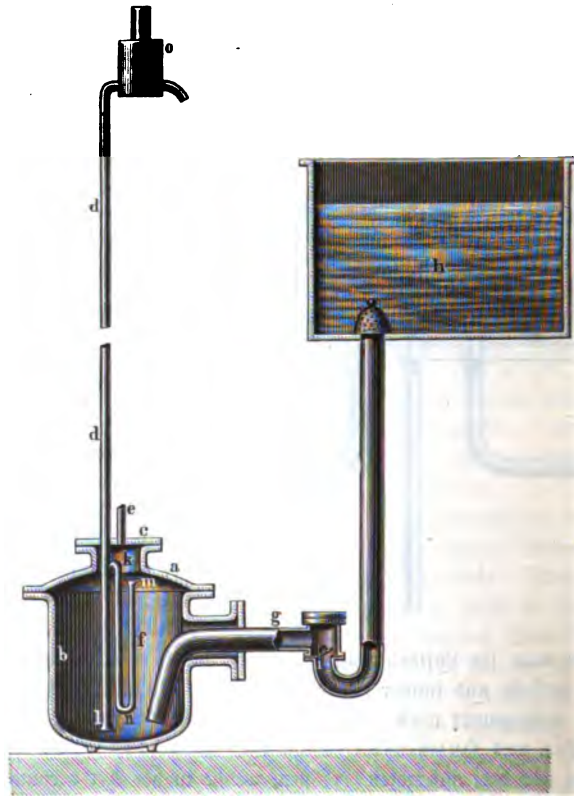


Johnson und Hutchinson (Engl. Pat. Nr. 8141, 1885) beschreiben eine Combination von drei aufrechten Gefäßen, welche in der Art verbunden sind, daß die in einem derselben enthaltene comprimirte Luft immer in dem nächsten benutzt wird und nicht, wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, verloren geht.

Die verschiedenen in den (unter J. Kolb's Generaldirection stehenden) Kuhlmann'schen Fabriken angewendeten „Emulseure“ und „Pulsometer“ sind zwar am nützlichsten für Salpetersäure und Salzsäure, sollen aber auch für die Hebung der Schwefelsäure noch großen Vortheil gegenüber den gewöhnlichen Druckkesseln mit Luftpumpen gewähren. Dieselben sind in Fischer's Jahresber. 1887, S. 505 ff. beschrieben; der beste davon, das Laurent'sche Pulsometer, ist von mir selbst in der Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 664 genauer

beschrieben und abgebildet worden. Der in drei Formen, Fig. 228 bis 230, gezeigte Apparat wird für Schwefelsäure aus einem Gußeisenkessel und Bleiröhren, für Salzsäure und Salpetersäure aus einem Thongefäß und Thonröhren hergestellt. Fig. 228 und 229 eignen sich für Gußeisen, Fig. 230 für Thon. Der Deckel *a* wird auf den Kessel *b* im ersteren Falle am besten mittelst eines Bleiringes, im zweiten Falle mit Kautschuk gedichtet. *c* ist das Mannloch (welches bei dem Thongefäße fortfallen kann), durch dessen Deckel das Steigrohr *d* und das Luftdruckrohr *e* hindurchgehen. Das Steigrohr *d* ist mit dem seitlichen

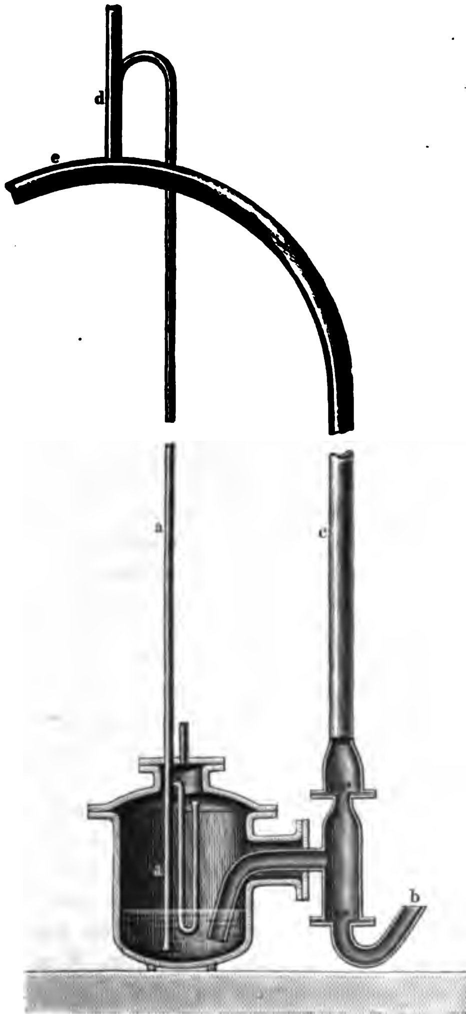
Fig. 228.



Heber *f* verbunden, welcher, wie wir sehen werden, das Spiel des Apparates bewirkt. Das Speiserohr *g* steht in Verbindung mit dem Säurebehälter *h*; dieser muß so hoch aufgestellt sein, daß selbst bei völlig angefülltem Pulsometer und fast leerem Behälter *h* noch eine Flüssigkeitssäule von etwas größerer Höhe, als die Länge des längeren Heberarmes von *f* beträgt, auf dem Pulsometer lastet. Die Klappe *i*, welche auch durch ein Kugelventil oder (namentlich bei Salzsäure oder Salpetersäure) durch ein am unteren Ende von *g* angebrachtes Kautschukrohr mit Schlitz (Bunsenventil) ersetzt werden kann, wie es Fig. 230

zeigt, verhindert das Zurücksteigen von Säure nach *h*, während sie in *d* aufsteigt. Es ist kaum nöthig, zu sagen, daß alle Verbindungen in bekannter Weise vollkommen gedichtet sein müssen; das Rohr *d* muß so angelegt sein, daß man es mit dem Heber *f* zur Besichtigung des letzteren herausziehen kann.

Fig. 229.



Der Apparat arbeitet wie folgt. Die Flüssigkeit läuft aus dem Behälter *h* durch *g* nach *b*, wobei die ohne Unterbrechung von der Luftpumpe her durch *e* einströmende Druckluft durch *f* und *d* entweicht. Sobald sich das Gefäß *b* bis zur oberen Mündung von *f* gefüllt hat, kann die Luft nicht mehr gut hinaus, und

Fig. 230.



entsteht daher schon ein wenig Druck. Trotzdem steigt in Folge des Trägheitsmomentes die Säure noch immer etwas höher, kommt bis zum höchsten Punkte des Hebers (bei *k*) und bringt diesen zum Fließen, worauf sich sofort das Flüssigkeitsniveau in allen Röhren auf die Höhe der Ausflußöffnung von *f*, also auf *m* einstellt. Da nun die Luft nicht mehr entweichen kann, so vermehrt sich der Druck allmälig und die Flüssigkeit steigt im Rohre *d* auf, während sie in dem Kessel *b* sinkt. Da der Druck auf dem Flüssigkeitsspiegel in *b* auf allen Punkten der gleiche sein muß, und jeder Punkt auch den Gegendruck der Flüssigkeitssäule in *d* auszuhalten hat, so muß die Säure innerhalb des äußeren Heber-

schenkels von *f* genau ebenso wie in dem Kessel *b* sinken (wie dies genau eingestellt werden kann, werden wir unten sehen) und das Niveau in beiden schließlich bei *n* ankommen. Jetzt wird, da die Höhe der Säule am unteren Ende *l* des Rohres *d* bis zu seinem oberen Ausflusse *o* immer noch etwas größer als diejenige von dem tiefsten Punkte des Hebers *n* bis zum Ausflusse *o* ist, die Luft die Säure von *n* nach *o* hinauswerfen, der Druck im Inneren von *b* wird aufhören, und dieses Gefäß wird sich von Neuem von *h* aus durch *i* und *g* anfüllen können. Selbst wenn durch Zufall bei der letzten Wirkung etwas Säure aus *d* nach dem Heber *f* zurückgeflossen wäre und diesen angefüllt hätte, so wird doch der dadurch verursachte Druck die Anfüllung von *b* aus *h* nicht hindern können, da, wie oben angeführt, durch dessen höhere Aufstellung für einen entsprechenden Druck aus *h* gesorgt ist. — Sollte während der Hebung der Säure der Ausfluß aus *o* wegen der Reibung in *d* nicht so stark sein, als dem Volum der bei *e* eintretenden Luft entspricht, so wird natürlich starker Druck auf den Flüssigkeitsspiegel in *b* entstehen, und kann schließlich die Säure im Heber bis an den Punkt *n* gedrückt werden, ehe das äußere Niveau in *b* bis dahin gesunken ist; alsdann wird die Luft unaufhörlich in Blasen durch *n* nach *d* und *o* aufsteigen, indem sie die entsprechende Flüssigkeitsschicht schwebend hält. Dieses Durchglucken kann man aber leicht von außen hören, wenn man das Ohr an *d* legt und kann dann diesen Uebelstand beheben, indem man zunächst den Drucklufthahn ein wenig schließt und später auf dem folgenden Wege eine bleibende Regulirung anbringt, die bewirkt, daß der Druck in dem Pulsometer nie höher als einige Centimeter über den zur Hebung im Rohre *d* nöthigen steigt. In dem Druckluftrohre *e*, welches 5 bis 6 mm weit ist, wird zwischen dem darauf angebrachten (hier nicht gezeigten) Abschlußhahn und der Mündung von *e* in dem Deckel *c* eine Flanschenverbindung eingeschaltet, in welche ein Kupferscheibchen eingelegt ist, das ein Loch von etwa 1 mm Durchmesser enthält. Findet man, daß bei offenem Hahne dieses Loch noch zu weit ist, das heißt, daß die Luft im Steigrohre *d* durchgluckt, anstatt die Säure zu heben, so verengert man das Loch in dem Kupferscheibchen soweit als nöthig, und braucht dann den Hahn nur jedesmal ganz zu öffnen, sobald der Apparat in Gang gesetzt werden soll. Alsdann kann er Jahre lang ohne Störung functioniren, so lange nicht fremde Körper in das Ventil *i* gerathen.

Da man während der Füllung von *b* natürlich Druckluft verliert, so ist es besser, den Behälter *h* so hoch wie möglich aufzustellen, mindestens 1,5 m über dem Pulsometer, und das Speiserohr *g* recht weit zu nehmen. Die Druckluft muß durchaus unter gleichförmiger Spannung stehen, also der Compressor mit einem Windkessel oder anderweitigem Regulator verbunden sein, so daß der Zeiger des Druckmessers constant bleibt. Die Oeffnung in der durchbohrten Regulirungsscheibe muß auf den höchsten im Apparate eintretenden Druck eingerichtet sein. — Um Säure auf eine größere Höhe zu heben, als der Druck der zur Disposition stehenden Luftpumpe gestattet, z. B. auf 30 bis 35 m Höhe mit Luft von 4 Atm., kann man so verfahren, daß man ein zweites Pulsometer auf mittlerer Höhe aufstellt und beide so regulirt, daß sie richtig zusammenspielen. Es kommt vor Allem darauf an, daß das Ventil *i* richtig functionirt und vermittelst eines Reinigungsdeckels leicht immer wieder in Ordnung gebracht werden

kann, da dieses Ventil der einzige bewegliche Theil des Apparates ist; bei Salzsäure oder Kammerschwefelsäure kann es von Kautschuk, bei Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) und darüber muß es von Blei und sehr sorgfältig gearbeitet sein, weil bei nicht völliger Dichtheit desselben natürlich die Leistung des Pulsometers bedeutend sinkt.

Der große Vortheil dieses Apparates ist der, daß er, einmal richtig eingestellt, gar keiner Bedienung bedarf und vielmehr Tag und Nacht ohne Unterbrechung functionirt; durch Schließen oder Oeffnen eines Hahnes wird er augenblicklich ab- oder angestellt. Die einmaligen Kosten desselben betragen viel weniger, als der Brucheisenwerth der gewöhnlichen Druckkessel.

Fig. 228 stellt ein Pulsometer von 50 Liter Gesammtraum und 40 Liter nützlichem Raum vor; das Steigrohr *d* muß 35 mm weit sein. Die Luft wird dann beim Eintritt durch den Heber die ganze Flüssigkeitssäule heben und hinausschleudern, während bei einem weiteren Rohre ein Theil der Säure zurückfließen und Luft daneben aufsteigen würde. Der Apparat kann 30 Spiele in der Stunde geben und in 24 Stunden 25 bis 30 cbm Säure heben. Der Apparat Fig. 229, welcher für größere Geschwindigkeit bestimmt ist, hat ein inneres Steigrohr *a* von 25 bis 35 mm Weite und ein erheblich weiteres äußeres, mit Ventil versehenes Speiserohr *b*, auf welchem ein weites Druckrohr *c*, ebenfalls mit einem Ventile, aufsitzt, das in der gezeigten Art mit dem Steigrohre *a* nahe an dessen Ausmündung verbunden ist und welches natürlich stets gefüllt bleibt. Der Ausfluß geschieht dann unter dem Drucke der Säule *de* und kann bei großer Weite des Rohres *c* eine außerordentlich große Leistung ergeben.

Fig. 230 zeigt die für Thonapparate geeignete Form; diese sollen einen Druck von 4 Atm. aushalten können.

A. Simon (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 356) beschreibt eine Combination zweier Pulsometer, welche durch ein Y-Rohr mit selbstthätigem Kugelventile verbunden sind; dies bewirkt, daß nicht, wie sonst, bei der Füllung des Gefäßes comprimirte Luft verloren geht, indem diese dann in das andere der beiden Gefäße einströmt.

Andere Salpeter-Wiedergewinnungs-Apparate nach dem Gay-Lussac'schen Principe.

Anstatt des Gay-Lussac'schen Koksthurmes werden auch in manchen Fabriken, doch sehr selten in größeren, und überhaupt nur ausnahmsweise, Absorptionsapparate von der Art Woulff'scher Flaschen gebraucht. Zwei verschiedene Einrichtungen der Art, welche jetzt ganz veraltet sind, finden sich (nach Schwarzenberg) in der 1. Aufl. d. W. I, S. 377 bis 379 beschrieben und abgebildet.

Wichtiger als dies sind die Vorschläge, die Form eines Absorptionsthurmes beizubehalten, aber diesen in billigerer, oder aber in rationellerer Weise als die gewöhnlichen großen Koksthürme zu construiren. In der 1. Aufl. d. W. I, S. 357 und 358, sind zwei solche Apparate, beide aus Thonröhren bestehend, gezeigt, aber es ist nutzlos, diese nochmals wiederzugeben, da der eine davon un-

vollständig wirkt und der andere überhaupt gar nicht in der Praxis versucht worden ist.

Eine sehr wichtige Ergänzung zu den Gay-Lussacthürmen, besonders wenn diese nicht groß genug sind, war beabsichtigt durch einen von Benker erfundenen und von der Société Anonyme de Produits Chimiques de Javel patentirten Apparat (D. P. Nr. 30 749). Er besteht aus einer kleinen Bleikammer, welche zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussacthurme aufgestellt ist. Auf ihrem Boden ist ein mit ein wenig Koks bedeckter Rost zur Vertheilung der Gase. An der Decke sind mehrere Platin-Zerstäuber von der in Fig. 177, S. 386 gezeigten Form, durch welche ein feiner Regen von Schwefelsäure in der kleinen Kammer erzeugt werden sollte. Die Gase geben an diesen beim Durchstreichen der Kammer einen großen Theil ihrer salpetrigen Säure ab, so daß für den Gay-Lussacthurm viel weniger Arbeit übrig bleibt. — Dieses Verfahren ist in mehreren Fabriken ausgeführt worden, aber nur mit mäßigem Erfolge. Vermuthlich fallen die Säuretröpfchen doch zu schnell nieder, als daß die Salpetergase mit ihnen in genügende Berührung kämen.

Ich halte dafür, daß die Gay-Lussacthürme am besten nach dem System der von mir mit Rohrmann erfundenen „Plattenthürme“ construirt werden, wie es S. 347 ff. in Verbindung mit meinen Vorschlägen zur Verminderung des Bleikammerraumes beschrieben ist. Dort ist gezeigt, wie bei diesem System die Berührung zwischen der Flüssigkeit und den Gasen in möglichst rationeller Weise hervorgebracht wird. Das Volum des Thurmes kann daher auf $1/10$ oder gar $1/20$ von dem der Koksthürme reducirt werden. Um den Querschnitt beliebig groß machen zu können, sind die gelochten Platten von quadratischer Gestalt, etwa 60×50 cm, gemacht, und werden zu vier, sechs, acht oder mehr in horizontalen Schichten zusammengestellt, von denen eine beliebige Anzahl mittelst dazu geeigneter Träger über einander gestellt werden. Das Ganze befindet sich im Inneren eines Bleimantels. Jede Platte hat etwa 1000 Löcher von 8 mm Durchmesser, so daß der Gesammtquerschnitt der Löcher einer Platte den Gasen von der Verbrennung von 700 bis 1000 kg Pyrit in 24 Stunden entspricht. So wird z. B. ein täglich 5 bis 6 Tons Pyrit consumirendes Kammersystem einen Thurm brauchen, welcher in jeder Horizontalschicht sechs Platten und 30 solcher Schichten über einander hat. Eine solche Säule von etwa $2 \times 1{,}5$ m Fläche und 4,5 m Höhe ersetzt einen Koksthurm von 2,5 m Durchmesser und 18 m Höhe. Hier giebt es keine Abnutzung wie bei Koks; die Platten können im Bedürfnißfalle durch Ausspülen des Thurmes mit einem Wasserstrome oder schlimmsten Falles durch Herausnehmen gereinigt werden. Um die Errichtung und Reinigung oder das Auseinandernehmen der Thürme zu erleichtern, wird der Bleimantel aus einzelnen horizontal mit einander durch Bolzen verbundenen Theilstücken aufgebaut wie Fig. 146, S. 348 es deutlich zeigt.

Ein Nachtheil bleibt es allerdings hierbei, daß wegen der Kleinheit des Plattenthurmes kein genügender Ausgleichungsbehälter für die unvermeidlichen Schwankungen im Zug und in der Menge der Salpetergase gegeben ist, und daß deshalb die Gase den Plattenthurm leicht zu schnell durchstreichen werden. Dies ließe sich nur dann vermeiden, wenn man den Plattenthurm weit größer

als angegeben macht, was aber zu theuer käme. Ich kann daher nur empfehlen, einen Plattenthurm mit einem gewöhnlichen Koksthurme zu combiniren, in der Art, daß die frische Schwefelsäure aus dem Gloverthurme auf den Koksthurm fließt, dort ein wenig Salpetergase aufnimmt und nun zur Speisung des Plattenthurmes verwendet wird, in den die Kammergase zuerst einströmen und dabei den größten Theil der Salpetergase abgeben, so daß für den Koksthurm nur ein kleiner Rest übrig bleibt. Die Erfahrung hat gezeigt (vergl. unten beim Gloverthurme), daß ein verhältnißmäßig ganz kleiner Plattenthurm den größten Theil der Arbeit zu verrichten vermag, so daß für den Koksthurm nur die Zurückhaltung der letzten Reste und eben die Ausgleichung der unvermeidlichen Ungleichheiten übrig bleibt. Man kann augenscheinlich sehr gut einen größeren Koksthurm für mehrere Kammersysteme gemeinschaftlich anwenden, die jedes zunächst ihren eigenen Plattenthurm haben, wie dies z. B. in analoger Weise, wenn auch nur mit Koksthürmen, in Griesheim geschieht (S. 466). Ohnehin wird ja jetzt in allen besser geleiteten Fabriken das Kammergas durch zwei Thürme geleitet, um die Salpetergase vollkommener zurückzuhalten. Man wird in Bezug auf das Kammergas am besten so operiren, daß vor dem Plattenthurme noch etwas Druck, hinter diesem, also vor dem Koksthurme, schon Saugung stattfindet. Ein besonderer Vorzug des empfohlenen Systems ist es aber, daß man wegen der geringen Höhe eines Plattenthurmes ihn ganz leicht so aufstellen kann, daß Nitrose aus dem hinter ihm kommenden Koksthurme durch natürlichen Fall, also ohne Pumpen, auf den Plattenthurm kommt. Endlich ist zu bedenken, daß die gegen den Koks, wegen dessen Wirkung auf Nitrose, zu machenden Einwürfe (S. 148, 344, 473) bei dem empfohlenen Systeme fortfallen, weil hier sicher die Gase in dem Plattenthurme so vollständig abgekühlt und die Stickstoffverbindungen so weit herausgenommen worden sind, daß eine schädliche Wirkung der Koks keinesfalls mehr zu befürchten ist.

Arbeit mit dem Absorptionsthurme.

Hierbei ist hauptsächlich auf folgende Punkte zu achten. Das Gas, welches in den Thurm eintritt, muß in der betreffenden Laterne deutlich rothe Farbe zeigen; dagegen muß die Austrittslaterne, hinter welcher man zweckmäßig ein weiß angestrichenes Brett anbringt, absolut farblos sein. Auch das oben aus dem Thurme, resp. dem mit ihm verbundenen Schornsteine austretende Gas darf nicht, sowie es sich mit der äußeren Luft mischt, rothe Dämpfe geben. Ferner muß das Kammergas, ehe es in den Thurm tritt, so trocken und so kalt als möglich sein, um die Absorptionssäure nicht zu verdünnen oder zu erwärmen. Zu diesem Zwecke giebt man auch schon in der letzten Kammer sehr wenig Dampf, so daß ihre Säure auf etwa 50° B. (53° D.) bleibt, und führt oft das Gas noch durch ein längeres Rohr oder einen Canal, oder in einen flachen Kasten mit mehreren verticalen Scheidewänden, worin es im Zickzack hin- und herstreichen muß. Bei diesen Vorrichtungen kann, namentlich im Sommer, noch Wasser zur äußerlichen Abkühlung zu Hilfe genommen werden; auch wird an den Boden des

Kastens wohl schon concentrirte Schwefelsäure gebracht, um die Gase zu trocknen, was den Thurm einigermaßen anticipirt.

Die zur Absorption dienende Säure muß mindestens 60° B. (71° T.) zeigen; doch ist das eben ein Minimum, welches man immer zu überschreiten suchen sollte; Säure von 61° (73° T.) absorbirt schon viel besser, solche von $61^{1}/_{2}$° oder 62° B. (74,5 bis 75,3° T.) noch besser. Wenn man irgend kann, wird man immer 62grädige Säure zur Absorption anwenden. Man wird solche Säure aus dem Gloverthurme mit Leichtigkeit gewinnen können; weniger leicht aus den auf den Pyritöfen stehenden Pfannen, wo die Säure meist nur bis 60° B. (71° T.) kommt. Daß man aber, wie es Schwarzenberg S. 395 vorschlägt, auf der anderen Seite 66grädige Säure nehmen sollte, weil diese dreimal so viel salpetrige Säure aufnimmt, als 60grädige, davon kann gar keine Rede sein; die ganz unverhältnißmäßigen Mehrkosten der Concentration von 62 auf 66° B. (75 auf 84° T.) verbieten dieses entschieden. Vor Allem aber muß auch darauf gehalten werden, daß die Säure, welche zur Absorption dient, so kalt als möglich sei. In der Hitze ist die Absorption sehr unvollständig; es geht viel Salpetergas verloren und daneben entsteht schwache Nitrose. Auch ist dann die reducirende Wirkung des Koks viel stärker (S. 149). Bornträger (Dingl. Journ. 258, 230) verlangt gar eine Abkühlung bis auf 5°; aber dies ist praktisch nicht ausführbar. In den französischen Fabriken hält man sogar 25° für die beste Temperatur für den vorliegenden Zweck. Man muß also entweder einen sehr großen Behälter haben, in welchem die in Pfannen oder im Gloverthurme concentrirte Säure sich abkühlen kann, ehe sie für den Gay-Lussacthurm verwendet wird, oder, da die Abkühlung durch die alleinige Wirkung der Luft sehr langsam vor sich geht, namentlich im Sommer, und in großen Fabriken ganz enorme Behälter dafür nöthig sein würden, man wendet eine specielle Kühlvorrichtung an. Als solche findet man in vielen Fabriken Doppelrinnen angebracht, eine äußere, mit Wasser gefüllte, und eine innere, in welcher die heiße Säure läuft. Es ist dabei meist nicht thunlich, daß man dem Kühlwasser, nach rationellen Kühlprincipien, einen dem der Säure entgegengesetzten Strom anweist, weil bei der Länge der nöthigen Rinnen dazu kein Fall vorhanden ist. Auch haben solche Doppelrinnen die unangenehme Neigung dazu, daß sich der Boden aufbläst, wenn einmal ein etwas größerer Druck an einzelnen Stellen stattfindet, weil das Blei in der Hitze von seiner ohnehin geringen Festigkeit noch mehr einbüßt. Diesem Uebelstande kann man vorbeugen, wenn man verfährt, wie es Fig. 231 andeutet, nämlich etwa alle 10 m in der Rinne ein Rohr anbringt, welches von dem Doppelboden durch die obere Rinne in die Höhe steigt und sich über deren Seite biegt; es kann dann bei stärkerem Drucke das Wasser aus dem Doppelboden heraustreten, ohne sich mit der Säure zu mischen. Auch dient das aufsteigende Rohr zum Entweichen der Luftbläschen, welche oft in dem Wasser enthalten sind und eine Stauung desselben, sowie ein Aufblasen der Rinne bewirken können.

Fig. 231.



Unter den sehr mannigfaltigen Vorrichtungen zum Kühlen der starken Säure, welche bei aller Verschiedenheit sämmtlich einen gemeinsamen Zug tragen, nämlich das häufige Schadhaftwerden, wird folgender Apparat in den englischen Fabriken

für den leistungsfähigsten gehalten. Fig. 232 ist ein Längsdurchschnitt nach der Linie *AB* des Grundrisses Fig. 234, Fig. 233 ein Querschnitt nach der Linie *CD* desselben. Die Zeichnung ist im Maßstabe von 1 : 25 angelegt, jedoch müssen der Kühltrog und die entsprechenden Röhren in der Regel länger sein, als es hier gezeichnet ist, um der Figur keine zu große Ausdehnung zu geben. Für eine Production von wöchentlich 100 Tonnen Säure z. B. sollte der Trog im Ganzen 6 m lang sein. Der Trog ist 1,2 m breit und 0,6 m hoch und mit Blei ausgekleidet; zwei verticale Scheidewände von Blei theilen ihn in drei Abtheilungen,

Fig. 232.

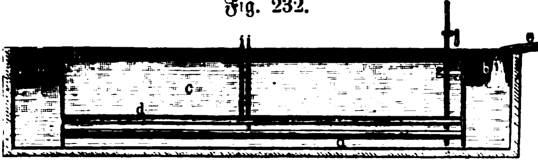
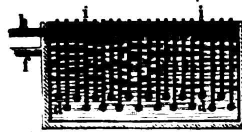
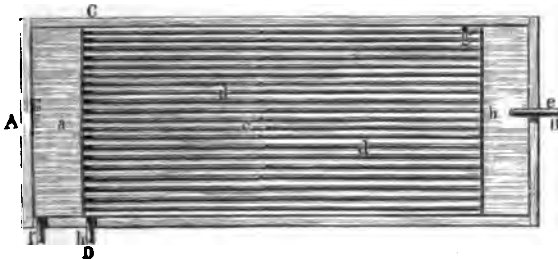


Fig. 233.



zwei kleine *a* und *b* an den Enden und eine große *c* in der Mitte. In *a* und *b* befindet sich Säure, in *c* Wasser; *a* und *b* sind verbunden durch etwa 20 Bleiröhren *dd*, von 31 mm Weite, welche in die Querscheidewände eingelöthet sind und dieselben zugleich so absteifen, daß sie dem Drucke der Flüssigkeiten gut widerstehen können. Die heiße Säure fließt nun durch das Rohr *e* ein, sammelt sich in der Abtheilung *b* und fließt durch die Röhren *dd* nach der Abtheilung *a* hinüber, um durch das durch die Wand des Troges gehende Rohr *f* wieder abzufließen. In dem inneren Kasten *c* fließt kaltes Wasser durch das Rohr *g* ein und das heiße Wasser durch *h* wieder aus. Der Strom der Säure durch die vielen Röhren wird nun ein sehr langsamer sein, und die Säure findet Zeit genug, ihre Wärme an das Kühlwasser abzugeben. Die verticalen, 22 mm weiten Röhrchen *ii*, welche

Fig. 234.



auf jeder der Röhren *dd* aufsitzen und über den Wasserspiegel in *c* herausragen, dienen dazu, um einmal dem oft mit der heißen Säure gehenden Gase einen Ausweg zu verschaffen, und zweitens, um bei Verstopfungen der Röhren sie ausblasen zu können. Der Apparat wird alle drei Wochen entleert, gereinigt und nachgesehen; auch ist es gut, täglich mehrmals das Kühlwasser mit Lackmuspapier auf Säure zu prüfen, obwohl höchst selten etwas gefunden wird. Die Säure kühlt sich darin mit Leichtigkeit von 130° C. bei *e*; auf 37° C. bei *f* ab, und kann bei dieser letzteren Wärme unbedenklich zum Absorbiren genommen werden, während schon Säure von 50° C. merklich schlechter absorbirt, und wärmere natürlich noch schlechter. In einer anderen größeren Fabrik sah ich einen Trog von 30 m Länge und 1,2 m Breite, in welchem die, vorher von 132° auf 100° in einer Doppel-

rinne abgekühlte Säure an einem Ende eintrat und das andere Ende auf 15° abgekühlt verließ; diese Einrichtung langte für drei Kammersysteme von je 4000 cbm aus.

Eine viel einfachere, dabei aber doch vollkommen wirksame Kühlvorrichtung findet sich in den Fabriken zu Außig, Stolberg u. a. Die Säure des Gloverthurmes fließt unmittelbar aus diesem in einen cylindrischen Trog aus dickem Blei von etwa 60 cm Durchmesser und Höhe ein, und durch ein vom Boden desselben abgehendes und sich wieder noch oben biegendes Rohr wieder aus. In dem Troge liegt eine eng gewundene Bleischlange, durch welche fortwährend von oben eingeleitetes kaltes Wasser strömt, das sich in dem vom Boden aufsteigenden Theile der Schlange erwärmt erhebt und oben weggeleitet wird. Die Kühlung geht darin gewöhnlich bis 40° und wird durch Stehenlassen in Behältern vollendet, ließe sich aber leicht bis auf 30 bis 35° schon in dem Apparate selbst bringen. Diese Art der Kühlung ist sehr rationell, weil die oben einströmende heiße Säure mit dem oberen, heißesten Theile der Wasserschlange in Berührung kommt, während die schließlich vom Boden aus abfließende, so weit als möglich erkaltete Säure noch durch das ganz kalte Wasser in dem untersten Theile der Schlange abgekühlt wird. Auch entsteht hier kein Uebelstand durch den aus der Säure sich absetzenden Schlamm, wenn man zur öfteren Beseitigung desselben ein Schlammventil im Boden des Troges anbringt, da ja die Säure durch diesen, nicht durch die Schlange läuft, welche sich freilich im anderen Falle sehr leicht verstopfen würde, wenn nämlich die Säure durch die Schlange und das Wasser durch das äußere Gefäß liefe.

In großen Fabriken findet man zuweilen beide genannte Systeme mit einander verbunden. Vermuthlich das beste System ist ein senkrechter Kühler, ähnlich wie er in einigen Steinkohlentheer-Destillationen zur Abkühlung von Benzoldämpfen angewendet wird (Lunge, Steinkohlentheer u. Ammoniak, 3. Aufl., Fig. 116, S. 389). Hierbei sind zwei Cylinder oder Kästen über einander gestellt und durch eine große Anzahl (50 bis 100) enger, senkrechter Röhren, etwa 12 mm weit und 60 cm lang, mit einander verbunden. Das Ganze steht in einem weiteren Troge, welcher mit Kühlwasser gespeist wird. Die heiße Säure läuft in den oberen Cylinder, gelangt allmälig durch die vielen Röhren, welche eine große Kühlfläche darbieten, nach unten, steigt durch ein aus dem unteren Cylinder abgehendes Rohr wieder nach oben und fließt beinahe im Niveau des oberen Cylinders ab. Der untere Cylinder hat ein Schlammventil. Auch kann man die Säure in dem äußeren Troge und das Kühlwasser in dem inwendigen System laufen lassen.

Eine recht gute Kühlvorrichtung, die ich mehrfach gesehen habe, beschreibe ich nach mir von Dr. Stahl gegebenen Notizen. Ein Kasten von 6 m Länge, 1,5 m Breite und 15 cm Tiefe (inwendig), aus Holz mit 3 mm Blei ausgefüttert, ist durch 10 cm hohe Bleistreifen in zehn Längsrinnen von 15 cm Breite getheilt, welche an abwechselnden Enden mit einander communiciren und somit einen Zickzackcanal von 60 m Länge bilden. In diesem liegt ein Bleirohr von 25 bis 30 mm Weite. Die Säure läuft in der Zickzackrinne, Kühlwasser in entgegengesetzter Richtung durch das Bleirohr. Da, wo die heiße Säure eintritt,

ist die Rinne durch eine zweite, lose eingelegte Rinne von dickem Blei auf etwa 1,2 m Länge geschützt. Wenn man dieses Schutzstück etwa alle sechs Monate erneuert, so hält der Apparat viele Jahre ohne Reparaturen aus. Bei den angegebenen Abmessungen kann man damit alle 24 Stunden 18 Tons Gloverthurmsäure auf 30° C. abkühlen. — Eine hiermit in allen wesentlichen Stücken übereinstimmende Vorrichtung, in welcher die Säure sogar einen Weg von 300 m macht und dabei von 139 bis 149° auf 28 bis 39° abgekühlt wird, beschreibt Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 300).

Vermuthlich könnte man sehr gut mittelst eines Luftstromes kühlen, indem man entweder einen solchen durch die heiße Säure durchbläst, oder die Säure in einem Thurme herunterlaufen läßt, in welchem durch einen Ventilator oder durch Kaminzug ein aufsteigender Luftstrom hervorgebracht wird. Bei sehr großen Säuremengen könnte freilich die Herbeischaffung der nöthigen Abkühlungsluft zu theuer kommen.

Crowder (a. a. O.) bezweifelt die Nothwendigkeit der Abkühlung der zur Speisung des Gay-Lussacthurmes verwendeten Säure, außer wegen des Angriffes auf das Blei, auf Grund von Laboratoriumsversuchen, wonach Säure von 1,75 specif. Gew. das N_2O_3 aus Kammergasen bei 100° nicht sehr viel schlechter als bei gewöhnlicher Temperatur absorbirte. Aber seine Versuche sind doch gar nicht maßgebend zur Entscheidung der Frage; er ging nämlich nur so weit, daß 0,47 bis höchstens 0,69 Proc. N_2O_3 von der Säure aufgenommen werden. Wir wissen aber aus den Beobachtungen über die Salpetrigsäurespannung von Schwefelsäure (S. 142), daß diese mit der Menge der aufgelösten N_2O_3 sehr rasch wächst, immer aber mit steigender Temperatur bedeutend steigt. Bei dem geringen Procentgehalte an N_2O_3, wie sie Crowder anwendete, ist auch bei höheren Temperaturen die Nitrosespannung noch gering. In der Praxis muß man aber höhere Gehalte an N_2O_3 erzielen, wobei jede höhere Temperatur der Säure sofort sehr schädlich wirken muß.

Unter gewöhnlichen Umständen wird man zur Absorption im Gay-Lussacthurme **mindestens** die Hälfte der überhaupt producirten Säure verwenden müssen. Man bekommt dieselbe im Gloverthurme vollständig ohne andere Kosten als die des Aufpumpens wieder; bei anderen Denitrirungsvorrichtungen kommen die Kosten des Eindampfens dazu. Häufig findet man die nöthige Quantität von Absorptionssäure geringer angegeben, z. B. auf ein Drittel der Gesammmtproduction; dies ist aber in den meisten Fällen sicher ungenügend, und es muß dadurch ein großer Verlust an Salpeter entstehen. Umgekehrt lassen manche Fabriken, welche mit Gloverthurm arbeiten, also abgesehen von den unbedeutenden Hebekosten gar keine Eindampfungskosten haben, ihre ganze Säuremenge täglich einmal durch den Gay-Lussacthurm gehen. Dies ist auch ganz in der Ordnung. Bode berechnet in seiner Schrift über den Gloverthurm (S. 49), daß man bei einem Verbrauche von 4 Thln. Salpeter oder 1,75 N_2O_3 auf 100 Thle. Säure von 66° zur Absorption desselben mindestens 56 Proc. **aller** gebildeten Schwefelsäure von 60° braucht, wenn man ganz gesättigte (1,75 N_2O_3 enthaltende) Nitrose darstellen wolle. So starke Nitrose erhält man aber im gewöhnlichen Betriebe nicht, und muß also erheblich mehr als 56 Proc. der erzeugten Säure durch den

Gay-Lussacthurm fließen lassen, wenn man nicht Salpeter verlieren will. In der That schicken manche Fabriken viel mehr als ihre Tagesproduction durch den Gloverthurm; doch kommt man in einigen der besten mit vier Fünfteln oder fünf Sechsteln der Tagesproduction aus. Natürlich hängt alles von der Art des Kammerbetriebes ab. Bei dem gewöhnlichen Betriebe mit etwa 1,2 cbm Kammerraum auf 1 kg Schwefel in 24 Stunden ist die genannte Menge vollkommen genügend; aber der in Frankreich zuweilen angewandte Intensivbetrieb, wo nicht viel mehr als die Hälfte des erwähnten Kammerraumes vorhanden ist, kann nur mit Hilfe eines großen Umlaufes von Salpeter durchgeführt werden, und in diesem Falle muß zwei oder mehrere Male Säure, als die Tagesproduction beträgt, durch den Gay-Lussacthurm gehen. Ich kenne sogar aus erster Quelle zwei derselben Firma gehörige Fabriken, welche ihre drei- bis vierfache Tagesproduction durch den Gay-Lussacthurm schicken, und zwar bei dem gewöhnlichen Kammerraume von 1,2 cbm. Aber es scheint zweifelhaft, ob eine solche ungeheure Menge von Säure in den Thürmen von Vortheil ist, wenn man die vermehrten Kosten des Pumpens und die Wirkung des Koks auf die Säure (S. 148) in Betracht zieht. Anderwärts fand ich, daß man das $1\frac{1}{4}$- bis $1\frac{1}{2}$fache der Tagesproduction durch den Gay-Lussacthurm gehen ließ u. s. f.

Die Nitrose, d. h. die am Fuße des Gay-Lussacthurmes herauskommende Säure, soll nur etwa $\frac{1}{2}^{0}$ B. schwächer sein, als die oben aufgegebene „starke" Säure; anderenfalls ist zu viel Feuchtigkeit in den Thurm gelangt. Dies gilt für den gewöhnlichen Fall, wo reichlicher Kammerraum vorhanden ist und die Schwefelsäure fast vollständig in der letzten Kammer condensirt wird. Dann wird natürlich die immer noch in den Austrittsgasen vorhandene Feuchtigkeit von der stärkeren Säure im Gay-Lussacthurme absorbirt, und die Nitrose entsprechend ein wenig schwächer. Aber bei dem französischen „Intensivbetriebe" enthält das Austrittsgas noch eine erhebliche Menge von Säure in Nebelform, welche erst im Gay-Lussacthurme zurückgehalten wird und im Verein mit der zurückgehaltenen Nitrosylschwefelsäure die Nitrose etwas stärker als zum Speisen des Thurmes dienende Säure macht.

Bei richtiger Behandlung soll die Nitrose nur wenig gefärbt sein und nur ganz schwach nach salpetriger Säure riechen; aber beim Verdünnen mit Wasser, besonders mit warmem, soll sie lebhaft schäumen und dicke, rothe Dämpfe ausgeben. In manchen Fabriken begnügt man sich wohl mit diesem rohen Kennzeichen, um die Güte der Nitrose kennen zu lernen; in allen besseren Fabriken aber unterwirft man sie einer wirklichen Laboratoriumsuntersuchung, am besten und schnellsten nach der auf S. 163 ff. beschriebenen Chamäleonmethode, hin und wieder zur Sicherheit zu ergänzen durch die nitrometrische Methode (S. 168); mit Hilfe derselben kann man von Tage zu Tage sehen, ob der Gehalt an Salpeterverbindungen zu- oder abnimmt. Im ersteren Falle wird man, bei sonst damit übereinstimmenden Kennzeichen des Kammerganges, einen Anhaltspunkt dafür bekommen, daß man etwas Salpeter abbrechen kann; im zweiten Falle aber wird man früher als auf irgend einem anderen Wege entdecken können, wenn es an Salpeter zu mangeln beginnt, und den Fehler verbessern können, ehe irgend ein Schaden dadurch geschehen ist. Jedenfalls sollte der Gehalt der Nitrose nie

unter 1 Proc. N_2O_3 betragen; über $2^1/_2$ ist sie auch wieder zu stark, und liegt die Gefahr vor, daß unabsorbirtes Salpetergas entweicht, was eben durch die Farbe der zweiten Laterne controlirt wird. In diesem Falle muß man mehr concentrirte Säure oben aufgeben, und, wenn Ueberfluß an Salpetergasen im Kammersystem ist, etwas weniger Salpeter resp. Salpetersäure verwenden. Selbstredend wird da, wo man mit ungewöhnlich großen Mengen von Säure im Gay-Lussacthurme arbeitet (a. v. S.), der Procentgehalt derselben an N_2O_3 weit geringer als unter gewöhnlichen Umständen sein und dann auch erheblich unter 1 Proc. sinken können.

Die Gay-Lussacsäure oder „Nitrose" ist im Wesentlichen eine Auflösung von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystallen) in Schwefelsäure. Früher glaubte man, daß sie regelmäßig etwas Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure) oder Salpetersäure enthalte (Winkler, Kolb, Hurter, Davis); aber diese Annahme wurde nur durch die Unvollkommenheit der früher angewendeten analytischen Methoden veranlaßt, bei denen während der Analyse selbst Salpetersäure gebildet wurde. Das Gegentheil, nämlich daß gewöhnliche Nitrose keine irgend in Betracht kommende Menge von Salpetersäure enthält, ist zuerst von mir nachgewiesen, und von mehreren späteren Beobachtern vollkommen bestätigt worden. Dies ist selbst dann noch der Fall, wenn, sei es absichtlich, wie bei Lunge und Naef's Versuchen, oder durch Unachtsamkeit, so viel Salpeter eingeführt worden ist, daß die letzte Kammer etwas Untersalpetersäure enthält (Chem. Ind. 1884, S. 10). Wir haben schon früher (S. 148) gesehen, daß dies unzweifelhaft der reducirenden Wirkung der Koksfüllung im Gay-Lussacthurme auf die aus den ursprünglich vorhandenen N_2O_4 gebildete Salpetersäure zuzuschreiben ist. Bei mit nicht reducirender Füllung versehenen Thürmen würde man vermuthlich weit öfter salpetersäurehaltige Nitrose finden; aber bei Koksthürmen und bei der in allen deutschen und englischen, früher auch in allen französischen Fabriken üblichen Betriebsweise ist es gerade eines der Anzeichen für regelmäßigen Gang, wenn keine Salpetersäure in der Nitrose auftritt. Vermuthlich ist dies doch anders bei dem französischen „Intensivbetriebe", wo die Kammern beinahe doppelt so viel Säure als sonst machen müssen, mit Hilfe eines großen Ueberschusses von Salpeter, welcher aber in Folge der Anwendung von entsprechend großen Gay-Lussacthürmen schließlich ebenso gut wie sonst wiedergewonnen wird. Bei diesem Betriebe nämlich muß nothwendigerweise, wie aus den oben (S. 445) beschriebenen Untersuchungen von Lunge und Naef hervorgeht, in der letzten Kammer ein großer Ueberschuß von Stickstofftetroxyd vorhanden sein, welcher dann doch durch den Koks nicht vollständig zu N_2O_3 reducirt werden kann, und daher wird die Nitrose jedenfalls etwas Salpetersäure enthalten.

Ein sehr eigenthümlicher Irrthum hat viele Jahre lang sowohl in allen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand, als auch in den Ideen aller derer bestanden, welche sich praktisch mit der Schwefelsäurefabrikation beschäftigen und den chemischen Vorgängen dabei Aufmerksamkeit schenkten. Dies ist der Irrthum, daß das Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure), N_2O_4, nur eine „lose" Verbindung mit Schwefelsäure von der zum Betriebe des Gay-Lussacthurmes angewendeten Concentration eingehe, und daß deshalb in dem Thurme sehr wenig N_2O_4 ab-

sorbirt werde, wenn es nicht daselbst durch SO_2 zu N_2O_3 reducirt wurde. Diese irrige Annahme, in Verbindung mit dem weiteren Irrthume, daß die Salpetergase in den Kammern wesentlich aus N_2O_4 beständen, und der richtigen Bemerkung, daß die Nitrose aus dem Gay-Lussacthurme nur N_2O_3 enthält, hat die Erfindung von Brivet, Lasne und Benker (Deutsch. Pat. Nr. 17154) veranlaßt, wonach in das Austrittsgas auf dem Wege von der letzten Kammer zum Gay-Lussacthurme eine gewisse Menge von Pyritofengas mittelst eines Dampfinjectors eingeführt wird. Der damit in das Ofengas eingeführte Ueberschuß von Feuchtigkeit wird mittelst eines mit Gloverthurmsäure gespeisten kleinen Koksthurmes weggenommen, und das Gas nun mit dem Kammeraustrittsgase vor dem Eintritt in den Gay-Lussacthurm gemengt. Dabei wurde angenommen, daß das N_2O_4 zu N_2O_3 reducirt würde:



$$N_2O_4 + SO_2 + H_2SO_4 = 2SO_5NH.$$

Das würde auch sicher eintreten, wenn merkliche Mengen von N_2O_4 in normalen Austrittsgasen vorkämen, was aber bei gewöhnlichem Betriebe nicht, und nur bei „Intensivbetrieb“ der Fall ist, wie wir eben gesehen haben. Ich habe aber außerdem mit Bestimmtheit nachgewiesen (Berl. Ber. 1882, S. 488), daß gar kein Boden für die jenem Patente zu Grunde liegende Ansicht besteht, vor Allem für die Annahme, daß sich N_2O_4 nicht leicht und vollständig in 60grädiger Schwefelsäure (= 71° D.) auflöse. In der That sind auch die ersten, günstig lautenden Berichte über jenes Patentverfahren durch spätere Berichte nicht bestätigt worden, und muß man daran festhalten, daß bei richtiger Kammerführung das erwähnte Verfahren keinen Vortheil gewährt.

Das Gelingen der Arbeit mit dem Gay-Lussacthurme hängt vor Allem auch von richtiger Regulirung des Zuges ab. Arbeitet man mit zu wenig Zug, so wird von vornherein der Kammerbetrieb durch das fortwährende Ausblasen von Gas und durch alle die früher erwähnten dabei auftretenden Nachtheile, namentlich auch durch das Verhalten des Pyrits in den Brennern, geschädigt werden. Aber auch der Gay-Lussacthurm selbst wird dann nicht ordentlich arbeiten; denn wenn es an Sauerstoff in der letzten Kammer vor dem Austritte der Gase fehlt, so wird noch Stickoxyd vorhanden sein, welches sich nicht höher oxydiren kann, und unabsorbirt durch den Thurm geht, um dann erst beim Austritt in die äußere Luft rothe Dämpfe zu bilden. Daneben aber wird in diesem Falle noch schweflige Säure vorhanden sein, und diese wirkt noch schlimmer, indem sie auf die noch vorhandene Nitrosylschwefelsäure in der Säure, mit welcher die Koks in dem Thurme getränkt sind, zersetzend wirkt und ihre Stickstoffverbindungen ebenfalls als Stickoxyd fortführt. Bei dem früher oft betonten Gehalte der Austrittsgase von 5 bis 6 Proc. Sauerstoff kann dies nicht in irgend erheblichem Maße vorkommen, außer bei Gegenwart von viel arseniger Säure, wie Manche behaupten.

Wenn auf der anderen Seite zu viel Zug vorhanden ist, also bei armen Röstgasen, so wird die schweflige Säure nicht Zeit haben, sich in den Kammern als Schwefelsäure zu condensiren, sie wird zum Theil noch in den Thurm gelangen, und daselbst die eben erwähnte Zersetzung und Verlust der Nitrose hervorrufen.

In beiden Fällen wird also ganz dieselbe Erscheinung eintreten, als ob die letzte Kammer keinen Ueberschuß an Salpetergasen enthielte, und wenn man mit dem Salpeter zu sehr geizt, so wird man ihn in der That auf die eben beschriebene Weise erst recht verlieren, indem die schweflige Säure den Stickstoff der Nitrose als Stickoxyd in die Luft jagt.

Ein solcher, natürlich ganz fehlerhafter Gang des Thurmes wird sich ankündigen durch das Entweichen von rothen Dämpfen aus dem Schornsteine, durch die Analyse der Nitrose, und schon durch deren Aussehen, indem die sonst ganz oder fast farblose Flüssigkeit dunkelviolett bis zur Undurchsichtigkeit wird und sich mit zahllosen kleinen Bläschen von Stickoxyd ausgefüllt findet, wobei durch Schwefelsäurebildung starke Erwärmung stattfindet (Bode, Anmerkung zu H. A. Smith's Chemie d. Schwefelsäurefabrikation, S. 122). Das Schlimmste ist also, wenn man abwechselnd schweflige Säure in den Gay-Lussacapparat gelangen läßt und wieder nicht. Es kann sich dann ebenso abwechselnd nitrose Schwefelsäure bilden und wieder zerlegt werden; bei constantem Zutritt von zu viel schwefliger Säure in den Thurm kommt es aber gar nicht mehr zu einer Absorption von Salpetergasen, und in diesem Falle ist der Thurm nicht mehr ein Absorptionsapparat, sondern einfach eine Fortsetzung des Kammerraumes (Bode, a. a. O. S. 124). Man sieht daraus, wie Bode mit Recht sagt, daß in diesem Falle die eine Vervollkommnung, die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure, mit Nothwendigkeit die andere nach sich ziehen mußte, nämlich bessere Condensation der schwefligen Säure, oder besseres Ausbringen auf den Schwefel.

Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 303) giebt eine lange Tabelle über Durchschnittsgehalte der Kammeraustrittsgase an sauren Bestandtheilen vor und hinter dem Gay-Lussacthurme. Beim Eintritt in den Thurm enthalten sie danach an Säuren des Schwefels und Stickstoffes, alles berechnet $= SO_3$, 7 bis 9,3, beim Austritt 2,3 bis 4,6 g pro Cubikmeter. Wenn die Eintrittsgase mehr als obigen Betrag an Säuren enthalten, so zeigt dies an, daß schweflige Säure dabei ist, welche auf die Nitrose im Thurme reducirend einwirkt und Verlust an Salpeter verursacht. Im Princip ist dies ja richtig; aber es ist gar nicht daran zu denken, bestimmte, für alle Fälle giltige Grenzwerthe aufzustellen, um so mehr, als die Gesammtacidität, welche Crowder ermittelt hat, gar nichts darüber aussagt, was das Verhältniß zwischen Schwefeldioxyd, nebelförmiger Schwefelsäure und Stickstoffsäuren ist, von denen doch nur das SO_2 in dem angegebenen Sinne wirken kann.

Crowder bemerkte ferner ganz constant, daß der Sauerstoffgehalt des Gases beim Austritt aus dem Thurme etwas höher als beim Eintritt ist; die Unterschiede bewegen sich zwischen 0,08 und 0,54 Proc. Er will dies auf völlig unzulässige Weise erklären, nämlich dadurch, daß in Folge des Verschwindens von SO_2 im Gay-Lussacthurme das Gasvolum kleiner und damit der Sauerstoffgehalt relativer größer werde; vielleicht auch durch „irgend welche Zersetzung der Stickstoffoxyde". Er übersieht dabei, daß das Verschwinden des SO_2, also Bildung von H_2SO_4, im Gegentheil mit gleichzeitigem Verschwinden von Sauerstoff verbunden sein wird, daß ebenso auch keine Sauerstoff liefernde, sondern nur Sauerstoff verbrauchende Reactionen von Stickstoffoxyden im Thurme denkbar

sind, und daß überhaupt sämmtliche hier in Betracht kommende Vorgänge bei dem ungemein geringen Betrage der Säuren im Austrittsgase in seinen Gasanalysen, welche sicher in den Zehntelprocenten schon ganz ungenau waren, keineswegs zum Ausdruck kommen können. Ich bezweifle nicht, daß gerade die von Crowder abgelehnte Erklärung seiner Beobachtungen die richtige ist: daß nämlich ein wenig Luft in das Abzugsrohr aus seinem Gay-Lussacthurme eingesaugt wird. Wenn man bedenkt, ein wie starkes Zughinderniß ein solcher Thurm ist, und daß der negative Druck (die Saugkraft) hinter demselben ein Vielfaches von demjenigen vor dem Eintritt in den Thurm sein muß, um den Durchtritt der Gase zu erzwingen, so begreift man, daß durch die kleinsten Undichtheiten, ja zuweilen schon durch die hydraulischen Verschlüsse der Speisevorrichtung Luft in das Austrittsrohr eingesaugt werden muß.

Behandlung der aus dem Gay-Lussacthurme austretenden Gase.

An manchen Orten werden diese noch durch einen kleinen Koksthurm mit Wasser gewaschen, was namentlich die gelben Dämpfe zurückhält und immerhin einen kleinen Gewinn an Salpeter bringen wird, um so mehr als die Regenerirung von Salpetersäure aus Stickoxyd, Luft und Wasser durch Ueberschuß des letzteren sehr gefördert wird.

Es scheint mir deshalb ganz denkbar, daß das trotz des Sauerstoffüberschusses unoxydirt durch den Gay-Lussacthurm streichende Stickoxydgas besser zurückgehalten wird, wenn auf das Waschen mit Schwefelsäure noch ein solches mit Wasser folgt; Luftüberschuß wird wohl stets genügend vorhanden sein. Die hier gebildete, natürlich sehr dünne Säure wird man jedenfalls auf den Gloverthurm aufgeben. Man wird dieses letzte Waschen der Gase wohl am besten in einem kleinen „Plattenthurme“ (S. 351, 498) vornehmen, wo die reducirende Wirkung des Koks ganz ausgeschlossen ist.

Viel complicirter und kaum lohnend dürfte der Vorschlag von Mitarnowski und Benker sein (Franz. Pat. Nr. 212989; Monit. Scient. 1892, p. 17), diese Gase durch eine Lösung von Ferrisulfat gehen zu lassen, um sowohl NO als SO_2 zurückzuhalten. Ersteres soll später durch Kochen ausgetrieben und nutzbar gemacht werden, während die SO_2 in Schwefelsäure übergeht (mit der man aber wohl unter diesen Umständen nichts anfangen kann). Oder aber man soll die Gase durch eine mit granulirtem Kupfer beschickte und mit Wasser berieselte Colonne gehen lassen, um Kupfervitriol zu bilden, also ein längst bekanntes, aber bei so verdünnten Gasen schwerlich lohnendes Verfahren.

Anderweitige Methoden zur Wiedergewinnung des Salpeters.

Nur der Vollständigkeit wegen sei es hier erwähnt, daß mehrere andere Methoden vorgeschlagen worden sind, um die aus den Kammern entweichenden Salpetergase zu verwerthen; keine einzige derselben hat je viel praktischen Werth besessen und man kann ihnen kaum historischen Werth zusprechen, da sie immer nur ganz vereinzelt angewendet worden sind. So hat z. B. Kuhlmann

dreißig Woulff'sche Flaschen angewendet, wovon die ersten zehn mit Wasser, die zweiten zehn mit einer Lösung von Bariumnitrat und die dritten zehn mit in Wasser aufgeschwemmtem Witheritmehl gefüllt waren; die aus den letzten zehn resultirende Menge wird in den zweiten zehn verwendet, wo sich Permanentweiß niederschlägt. Andere haben Kalkmilch oder Ammoniakwasser zur Absorption der sauren Dämpfe verwendet; noch andere bloßes Wasser. Alle diese Mittel sind viel weniger vortheilhaft oder vollständig als das Gay-Lussac'sche Verfahren, so daß sie mit diesem durchaus nicht concurriren können.

G. Wachtel (Dingl. polyt. Journ. 245, 517) wollte die Austrittsgase mittelst eines Körting'schen Injectors durch eine glühende Eisen- oder Thonretorte, welche mit Eisenbohrspänen gefüllt ist, treiben. Hier sollten sich die Salpetergase zu Ammoniak reduciren, welches dann durch Salzsäure oder Salpetersäure absorbirt werden sollte. Vermuthlich hat sich Niemand zu einem praktischen Versuche mit diesem merkwürdigen Vorschlage hergegeben.

Denitrirung der Nitrose.

Die Operation, welche in dem Gay-Lussacthurme, oder in den gleiche Function ausübenden Apparaten vor sich geht, und deren Endresultat die Bildung einer mit Salpeterverbindungen mehr oder weniger reich beladenen Schwefelsäure, der „Nitrose", ist, braucht als nothwendige Ergänzung eine andere, durch welche die an und für sich unverwerthbare Nitrose wieder in den Kammerproceß eingeführt wird, um sowohl die von ihr absorbirten Stickstoffverbindungen wieder auszunutzen, als auch die ursprünglich zur Absorption verwendete Schwefelsäure wieder im reinen Zustande zurückzuerhalten. Es läßt sich nicht leugnen, daß Gay-Lussac seine für die Schwefelsäurefabrikation so nützlich gewordene Erfindung in diesem Punkte nicht mit genügendem Erfolge vervollständigt hat, und es ist mehr als wahrscheinlich, daß die langsame Ausbreitung seines Verfahrens, ja das gar nicht seltene Wiederaufgeben desselben, wo es schon eingeführt war, wesentlich darauf zurückzuführen sind, daß das Denitriren der Nitrose zu große Schwierigkeiten, Kosten und Beschädigung von Apparaten verursachte. Die Erfindung des Gloverthurmes, welcher alles dieses beseitigt, muß daher als fast ebenso wichtig als die des Gay-Lussacthurmes angesehen werden, und in der That datirt die allgemeine Einführung des letzteren erst von der Zeit, als ihn die Fabrikanten mit dem Gloverthurme combiniren konnten.

Die verschiedenen Apparate zur Denitrirung der Nitrose sind von Fr. Bode in seiner im Jahre 1876 von dem Verein für Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen gekrönten Preisschrift: „Ueber den Gloverthurm" eingehend und gründlich beschrieben und kritisirt worden, und es ist im Folgenden Bode's Preisschrift vielfach benutzt worden. Der wesentliche Inhalt derselben ist auch später in Dingl. polyt. Journ. 223 bis 225 veröffentlicht worden.

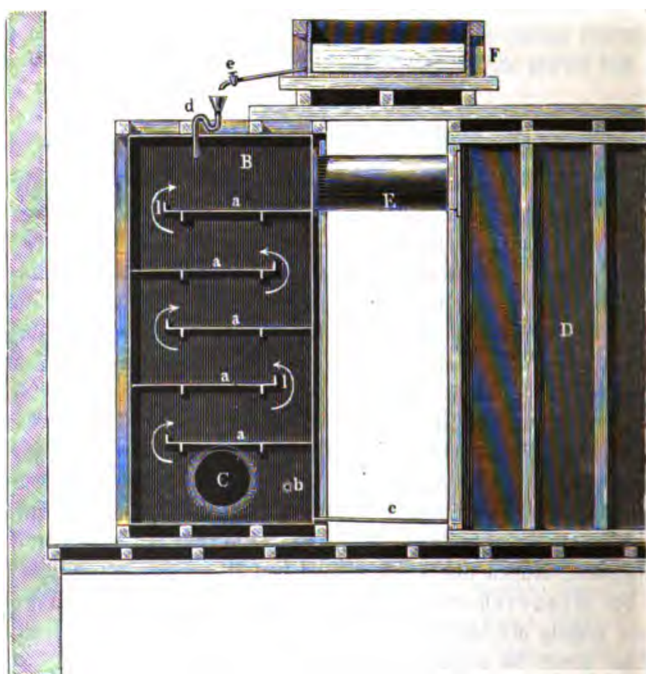
Die Methoden zur Denitrirung der Nitrose gründen sich einestheils entweder auf Verdünnung derselben mit heißem Wasser, oder mit Dampf, oder mit beiden zugleich; anderentheils auf die Wirkung der schwefligen Säure, meist combinirt mit einer gewissen Verdünnung. Daß dabei die Nitrosylschwefelsäure stets

zersetzt wird, sei es durch Verdünnung oder durch Einwirkung der schwefligen Säure, ist aus den früher ausführlich mitgetheilten theoretischen Untersuchungen über dieselbe zu entnehmen. Hier handelt es sich aber um die in der Praxis dazu verwendeten Apparate und Verfahrungsweisen.

Einer der ältesten Apparate findet sich in Payen's Chimie industrielle, und ist daraus auch in die meisten deutschen Lehrbücher übergegangen. Man kann ihn einen „Etagenapparat" nennen. Derselbe ist auch bei Schwarzenberg S. 392 abgebildet und beschrieben, und zwar wie folgt:

„Diese Operation kann in einer kleinen Bleikammer ausgeführt werden, deren senkrechter Durchschnitt in Fig. 235 mit *B* bezeichnet ist. Die Doppelsäure (Nitrose)

Fig. 235.



wird zunächst in den über der Kammer aufgestellten Behälter *F* eingebracht, und gelangt aus demselben durch den Hahn *e*, welcher zur Regulirung des Abflusses dient, und durch das gebogene, oben trichterförmig erweiterte Rohr *d* in die Kammer, die mit horizontalen Bleitafeln *a* versehen ist, über welche die Säure herabfließt. Diese Tafeln sind an drei Seiten mit dem Blei der Kammer zusammengeschmolzen, und an der vierten Seite, wo die Säure abfließt, ist ein niedriger Rand *l* aufgebogen, um eine etwa 0,1 m hohe Schicht von Flüssigkeit zurückzuhalten.

Die Gase strömen unmittelbar aus dem Schwefelofen in die kleine Kammer, wenig über dem Boden derselben, durch das Rohr *C* ein, neben welchem bei *b* der

erforderliche Wasserdampf zugeführt wird. Derselbe zersetzt die auf den Tafeln *a* befindliche Flüssigkeit, über deren Oberfläche er hinwegstreicht, indem er mit den Gasen aufsteigt. Oben angelangt, strömt das Gasgemenge mit der entbundenen salpetrigen Säure durch das Rohr *E* in die große Bleikammer *D*, während die von der salpetrigen Säure befreite Schwefelsäure durch das Rohr *c* in das Bassin dieser Kammer abfließt."

Eine andere Form, aber ganz genau demselben Principe entsprechend, ist der von Gay-Lussac selbst herrührende „Denitrificateur". Es ist ein im Grundrisse quadratischer oder kreisförmiger Thurm aus Bleiblech, etwas über dem Boden mit einem Roste versehen und darüber mit Koks gefüllt. Die Nitrose läuft oben durch eine Brause vertheilt ein; unter dem Roste strömen die Gase der Schwefel- oder Pyritöfen ein und begegnen der herabtropfenden Nitrose; zugleich strömt entweder noch Wasserdampf besonders ein, oder die Gase werden doch vorher durch mit Wasser gefüllte Tröge geführt, wobei sie ebenfalls reichlich Wasser aufnehmen mußten.

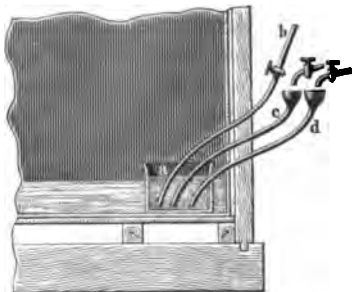
In diesen Apparaten wirkte also die Verdünnung durch den Wasserdampf und die schweflige Säure zu gleicher Zeit denitrirend ein, und die Säure soll unten vollständig von Stickstoffverbindungen befreit ankommen, freilich so verdünnt, daß man sie nur in die Kammer fließen lassen kann. Solche Apparate sind wohl nirgends mehr am Leben zu finden, und zwar aus guten Gründen. Da die Säure in ihnen doch ebenso verdünnt wird, wie bei der Denitrirung mit heißem Wasser oder Dampf allein, so haben sie vor dieser gar keinen Vorzug, und in der That wurden sie auch zunächst durch die letzteren beiden Verfahren verdrängt. Dagegen haben die eben beschriebenen Apparate den Nachtheil, daß sie außerordentlich wenig dauerhaft sind, wegen der starken Abnutzung des Bleies. Diese ist schon bei den Vorkammern (Tambours) ungemein stark, und selbst unter den besten Umständen, bei Anwendung des Gloverthurmes und einer ganz großen ersten Kammer, auch in dieser noch so merklich, daß man sie von stärkerem Blei als die folgenden Kammern machen muß, wenn sie ebenso lange als diese dauern soll. Die Schuld daran tragen eben theilweise die Hitze der Gase, theilweise die Salpeterverbindungen selbst. Um wieviel mehr das aber in einer ganz kleinen Vorkammer, wie sie der Etagenapparat oder der Gay-Lussac'sche Denitrificateur vorstellt, der Fall sein mußte, leuchtet ein. Das Schlimmste ist aber in diesen, daß der dabei immer eingeführte Wasserdampf nothwendig zur Condensation von ganz verdünnter, salpetersäurehaltiger Schwefelsäure an den Wänden des Apparates führen und das Blei dabei sehr rasch angegriffen werden mußte.

Bode macht noch auf einen anderen, sehr wichtigen Umstand aufmerksam. Bei der Kleinheit der als Etagenapparat oder Denitrificateur dienenden Kammer müssen sich Wechsel im Kammergange, in der Zusammensetzung der Röstgase, der Zufuhr des Wasserdampfes, der äußeren Lufttemperatur u. s. f. darin ungemein stärker fühlbar machen, als in einer großen Bleikammer. Es wird daher zu Zeiten eine stärkere, nitrose Schwefelsäure die Wände benetzen, während gleich darauf durch vermehrte Condensation von Wasser dieselbe verdünnt und dann salpetersäurehaltig wird. Wie jedem Praktiker vollkommen bekannt, ist das Innere einer im Gange befindlichen Bleikammer immer mit einem weißen, schmierigen

Ueberzuge von Bleisulfat bedeckt, welcher Säure mechanisch aufgesaugt enthält, aber zugleich das Blei vor weiterer Einwirkung schützt, bis, wenn eine Verdünnung derselben durch condensirten Wasserdampf eintritt, sich Gase darin entwickeln, den Zusammenhang des Bleischlammes lockern und seine Abspülung bewirken, worauf das Blei einem frischen Angriffe viel mehr ausgesetzt ist. Die älteren Apparate zur Denitrirung verfielen also zu schneller Zerstörung, weil sie sich eines Zuviels in den angewendeten Mitteln, nämlich gleichzeitiger Anwendung von schwefliger Säure und Wasserdampf, bedienten.

In England gingen die meisten Fabrikanten darauf zur Verdünnung der Nitrose in eigenen kleinen Kästen mit Wasser und Dampf über, während man auf dem Continent mehr „Kochtrommeln" und „Cascaden" anwendete. Die englische Einrichtung, wie sie früher sehr allgemein war und erst durch den Gloverthurm verdrängt worden ist, zeigt Fig. 236. *a* ist ein Bleigefäß, etwa 30 cm hoch und 45 cm weit, welches innerhalb der Bleikammer, und zwar in der Nähe der Einströmungsöffnung für die Röstgase, steht. In dieses tauchen drei Röhren *b*, *c* und *d*, welche durch die Kammerwand durchgehen und darin eingelöthet sind; davon führt *b* Dampf, *c* Wasser und *d* Nitrose; die beiden letzteren enden in Trichter, in welche die Flüssigkeiten einlaufen; der Dampf kommt vom Dampfkessel. Das Gefäß *a* wird erst mit Wasser gefüllt, dieses dann durch den Dampf zum Kochen gebracht und nun Dampf, Wasser und Nitrose in solchen Verhältnissen zulaufen gelassen, daß die letztere vollkommen denitrirt wird, ehe sie aus dem Kasten *a* überlaufen kann. Die Nähe des von den Kiesbrennern kommenden Gasstromes wirkt darauf, daß die entweichenden Oxyde des Stickstoffes sich sofort in die Kammer verbreiten und mit den anderen Gasen mischen, und verhindert zugleich einen Angriff des Bleies.

Fig. 236.



Vollkommener ist die auf dem Continente gebräuchlichere Einrichtung der Denitrirung mit Hilfe von Cascaden ganz ähnlicher Art, wie sie für die Einführung von flüssiger Salpetersäure oben S. 371 beschrieben und abgebildet worden sind, nur mit Hinzuziehung einer Vorrichtung zur Einführung von heißem Wasser.

Die Säure soll, wenn sie unten ankommt, höchstens 51° B. (54,5° D.), besser aber nur 48° B. (50° D.) stark sein, um sich ihrer vollkommenen Denitrirung zu versichern; genau dasselbe gilt auch für die gleich zu beschreibenden Kochtrommeln.

Die Denitrirung mit Hilfe von Dampf allein oder mit Dampf und nur sehr wenig Wasser geschieht in den sogenannten Kochtrommeln, von denen in Schwarzenberg's Werk, S. 393, eine der gebräuchlichsten Formen folgendermaßen beschrieben worden ist.

„Fig. 237 (a. f. S.) stellt eine Kochtrommel im Maßstabe von $^{1}/_{25}$ der wirklichen Größe dar. In der Zeichnung erscheint ein Stück der Wand der ganzen Höhe entlang herausgeschnitten, um das Innere des Apparates sichtbar zu machen. Derselbe besteht aus einem etwa 3,5 m hohen und 0,9 m weiten Cylinder, der auf einem solide gemauerten Sockel steht. Er ist aus starken Bleitafeln angefertigt und aus drei Stücken bei *a* und *b* zusammengesetzt, welche durch Schmelzung mittelst einer Gasflamme verbunden sind. Der Boden *A* ist auf dieselbe Weise mit dem Cylinder vereinigt. Vier starke eiserne Reife *c* dienen zur Vermehrung der Haltbarkeit. Um die Bleiwand gegen die zerstörende Wirkung der heißen Säuren zu schützen, ist dieselbe mit einem Futter *B* aus hart gebrannten Thonsteinen versehen, welche besonders dazu passend geformt und geschliffen sind, damit sie dicht an einander schließen. Die Fugen werden mit Brei, der aus feinem Thon angemacht ist, verstrichen. Oben ist die Kochtrommel mit einer Scheibe *C* aus gebranntem Thon, welche auf dem Backsteinfutter ruht, dicht geschlossen. Im Mittelpunkte derselben ist das bleierne Speiseröhrchen *D* eingesteckt, durch welches die nitrose Schwefelsäure zugeführt wird; sein Trichter ist mit einem Säureverschluß, der schon früher beschrieben wurde, versehen. Neben dem Speiseröhrchen ist die Thonröhrenleitung *E* dicht in die Deckscheibe eingesetzt, durch welche die entwickelte salpetrige Säure in die Bleikammer geleitet wird. Zuweilen umgiebt man diese Röhrenleitung mit einem Ueberzuge aus gewalztem Blei, um die Störungen, welche durch Zerspringen oder andere Beschädigungen derselben entstehen können, zu vermeiden. Der Wasserdampf wird durch das Rohr *F* in die Kochtrommel nahe über dem Boden in solcher Höhe eingeführt, daß die Mündung des Dampfrohres über der Schwefelsäure bleibt, welche sich dort ansammelt. Diese Mündung ist mit Backsteinen dergestalt umstellt und überdeckt, daß gehörige Zwischenräume für den freien Durchgang des Dampfes und der Säure bleiben. Darüber sind Quarzstücke aufgeschüttet, mit denen die Kochtrommel bis nahe unter die Decke gefüllt ist. Dieselben sind unten etwa von der Größe einer Faust und nehmen nach oben bis zu Nußgröße ab. Anstatt der Quarzstücke gebraucht man in einigen Fabriken Scherben von hart gebrannten Thonwaaren.

Die oben einfließende nitrose Schwefelsäure sickert durch die Quarzstücke herab und wird auf diesem Wege von dem aufsteigenden Wasserdampfe zersetzt. Während die daraus entwickelte salpetrige Säure dampfförmig durch das Rohr *E* in die Bleikammer abzieht, gelangt die Schwefelsäure mit dem condensirten Wasser verdünnt auf den Boden der Kochtrommel und fließt durch das Rohr *G* in ein Reservoir *H* ab. Das Abflußrohr ist dergestalt gebogen, daß es durch Säure, welche darin bleibt, gesperrt wird.“

Nach Bode genügt diese (den königl. sächsischen Hütten bei Freiberg entnommene) Kochtrommel für ein System, welches bis zu 125 Ctr. Schwefelsäure von 66° B. (84° D.) in 24 Stunden erzeugt. Ferner bemerkt er, daß der Boden des Cylinders nicht mit dem Bleiteller *A* vereinigt ist, sondern lose in demselben steht; auch sagt er mit vollstem Rechte, daß die das Futter bildenden Thonsteine in Theer gekocht und mit Theermörtel, nicht mit feinem Thon vereinigt sein müssen. Solcher feiner Thon kann sogar nicht nur, wie Bode sagt, sich bald herauswaschen, sondern er kann leicht durch Bildung von Aluminium-

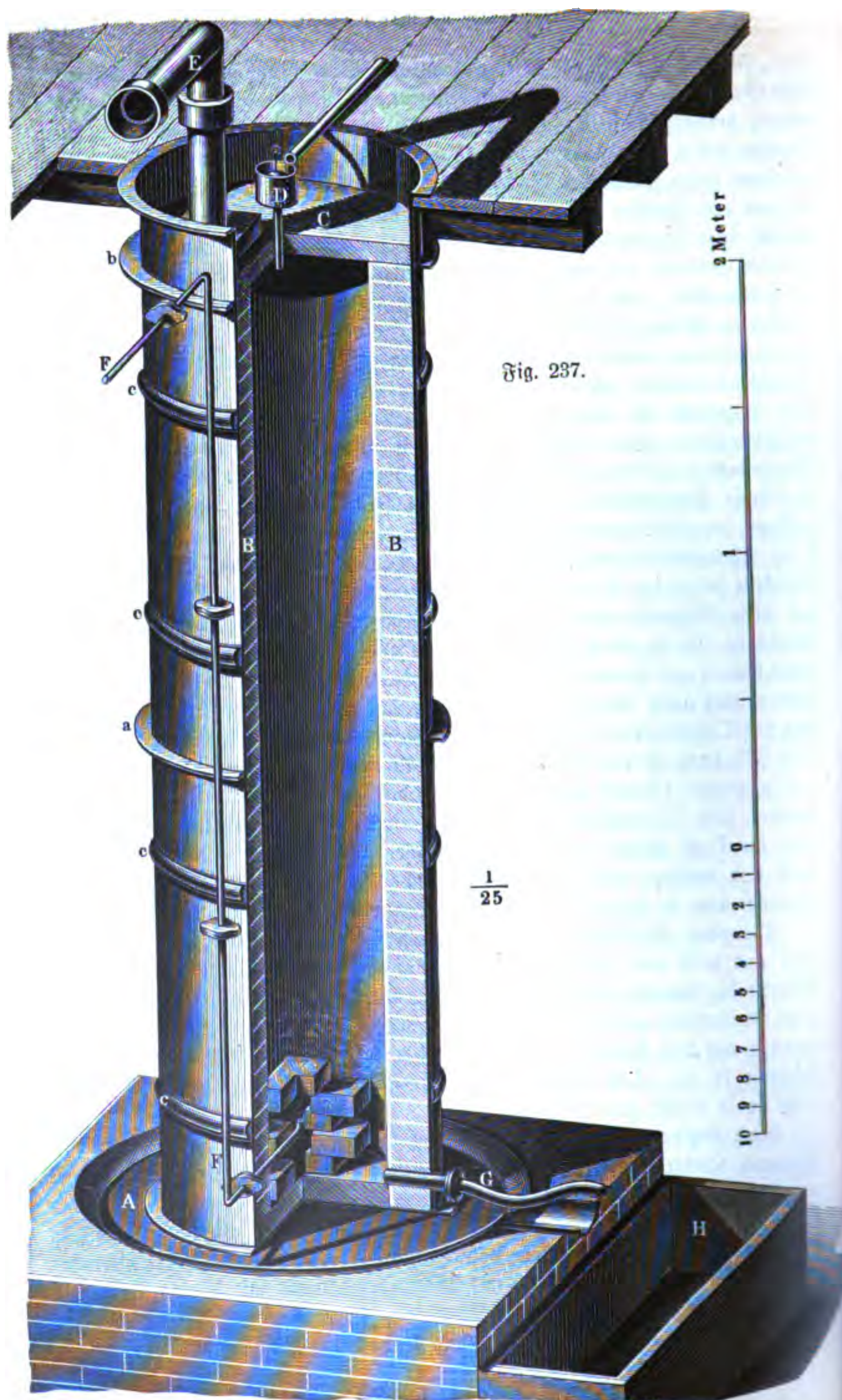
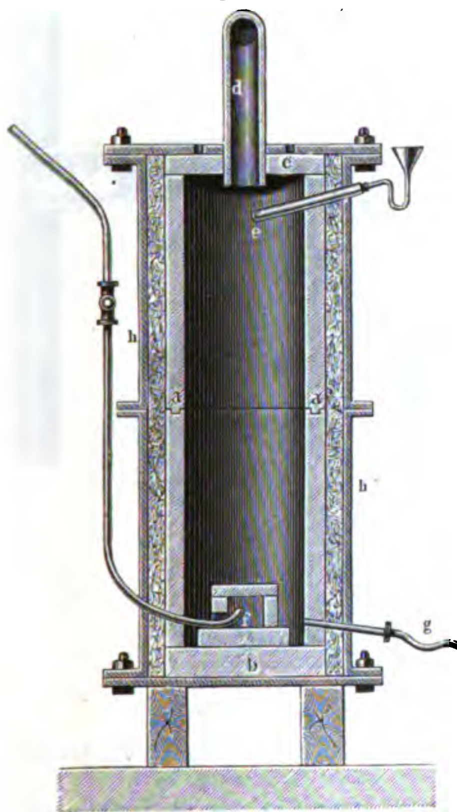


Fig. 237.

sulfat aufschwellen und den Deckel des Cylinders abheben. Der Theermörtel wird aus feinem Thonmehl durch Zusammenkneten mit eingedicktem Theer dargestellt; das Ganze muß eine vollkommen homogene, plastische Masse darstellen, was man in kleinerem Maßstabe durch Schlagen mit einem Holzhammer, in größerem durch Mahlen unter einem Kollergange befördert.

In einer großen Fabrik bei Newcastle hatte man bis 1873 noch eine Kochtrommel, bestehend aus einer gußeisernen Röhre 0,9 m weit und 2,7 m hoch, ausgefüttert mit Blei, und dieses wieder mit einem Futter von nur 50 mm dicken Ziegeln, gefüllt mit Feuersteinbrocken; jetzt hat man dort Gloverthürme.

Fig. 238.



Auch ohne Bleimantel erbaut man Kochtrommeln, kann aber dann unmöglich irgendwie zusammengefügtes Mauerwerk, sondern nur ganze Stücke anwenden. Bode bildet eine solche von Dr. Gilbert in Hamburg ausgeführte ab, welche in Fig. 238 veranschaulicht ist; ihr lichter Durchmesser beträgt 40 cm, ihre Höhe 4 m. Sie besteht aus zwei Gasretorten *aa*, welche an der Stoßfuge (nach Erwärmung derselben) mit Asphalt gedichtet sind. Der Boden *b* und der Deckel *c* werden von runden Chamotteplatten gebildet; in letzterem ist eine Oeffnung für das Thonrohr *d* zum Abführen der Salpetergase und des überschüssigen Wasserdampfes nach der Bleikammer. Die Nitrose tritt bei *e*, der Wasserdampf bei *f* ein und die denitrirte Schwefelsäure fließt bei *g* ab. Die Retorten sind von den 13 mm starken gußeisernen Cylindern *hh* umgeben, welche unter einander und mit gußeisernen Boden- und Deckplatten verschraubt sind; der 4 cm weite, zwischen Gußeisen und Thon bleibende Zwischenraum wird mit geschmolzenem Asphalt ausgefüllt; man muß eine Sorte von möglichst hohem Schmelzpunkt nehmen. Die Trommel ist mit Quarzbrocken gefüllt; die Mündung des Dampfrohres durch lose darüber gestellte Steine geschützt. Der Apparat ist fünf Jahre ohne Anstand in Thätigkeit gewesen, und zwar für ein System, das in 24 Stunden 120 Ctr. englische Schwefelsäure erzeugte.

In anderen Fabriken macht man die Kochtrommeln viel kleiner, was jedenfalls auch genügt. In Wurtz' Dictionnaire de Chimie III, p. 157 ist von

Scheurer-Kestner eine Kochtrommel aus einem Stücke Lava von 2 m Höhe und nur 0,3 m lichtem (bei 0,6 m äußerem) Durchmesser abgebildet, welche mit Flaschenscherben gefüllt ist; im Uebrigen bietet sie keine Besonderheiten.

Noch 1890 fand ich in einer Hamburger Fabrik Kochtrommeln folgender Construction. Ein weites Eisenrohr ist mit Ziegeln ausgekleidet; am Boden setzt es sich auf etwa 20 cm in einen Bleicylinder fort, der in eine als hydraulischer Verschluß dienende dicke Schale von gegossenem Blei eintaucht, gerade beim Eintritt des Dampfrohres. Die abfließende Säure zeigt 52° B. (56° D.) und ent-

Fig. 239.

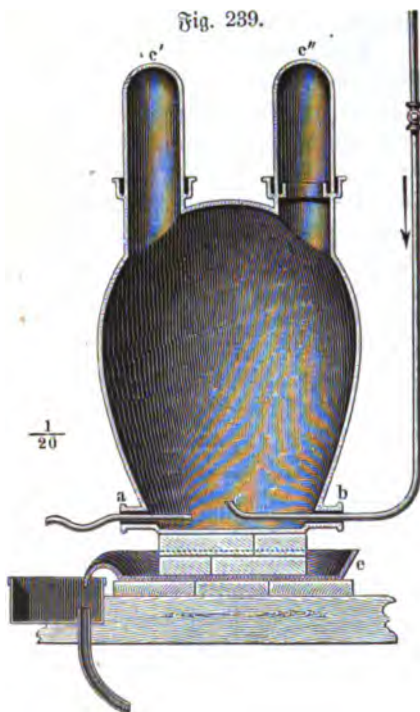


Fig. 240.



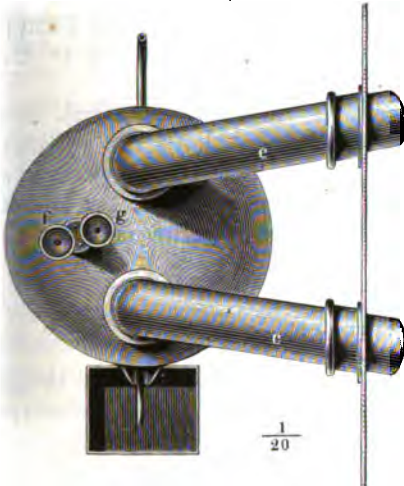
hält nur 0,05 Proc. N_2O_3 nebst 0,01 Proc. NO_3H, was recht günstig genannt werden muß.

Die einfachsten und billigsten Denitrificatoren sind nach Bode Thontöpfe von etwa 250 Liter Inhalt, wie sie in Fig. 239 bis 241 gezeichnet sind. Sie sind mit Quarzbrocken gefüllt; von den Bodenstutzen *a* und *b* dient der eine zum Ablauf der verdünnten Säure, der andere für das Dampfrohr; die Salpetergase entweichen durch die beiden Rohre *cc*, welche entweder mit Kitt eingedichtet sind (wie *c'*) oder hydraulischen Verschluß haben (wie *c''*); die Rohre *c* münden in Bleirohre aus, welche etwas Fall nach der Kammer haben. Der Topf steht in einer Thonschale *e* auf einem Sockel von hart gebrannten Thonsteinen; durch *f* tritt Nitrose, durch *g* allenfalls noch Wasser in den Topf. Findet man, daß ein

Topf nicht ausreicht, so kann man mit sehr wenig Kosten einen zweiten dazu setzen. (Sie werden vermuthlich nicht lange dauern.)

Die erste genaue Vergleichung der Kochtrommeln und Cascaden in Bezug auf ihre Kosten und Leistungen ist jedenfalls von Bode in seiner Preisschrift gemacht worden. Seine Schlüsse sind folgende: In der Anlage kommt eine wirkliche Kochtrommel am theuersten, dann eine Cascade; am billigsten sind die Kochtöpfe, selbst wenn man mehrere anwenden muß. In den Kochtrommeln und Töpfen kann man vollständig denitriren, so daß die Säure keine Reaction mit Eisenvitriol mehr giebt; mit den Cascaden kann man nicht so weit gehen; doch scheint der Salpeterverbrauch bei den letzteren auch nicht größer zu sein. Bei den Kochtrommeln ist der verwundbarste Theil das Thonrohr, welches die Gase fortführt, bei den Cascaden das Verbindungsrohr zwischen den beiden Bleitöpfen. Bode führt es auch als einen Nachtheil der Kochtrommeln an, daß man die Säure aus denselben wieder in die Kammern heben müsse, weil sie meist auf ebener Erde ständen; ich habe aber die Kochtrommeln in den von mir besuchten Fabriken stets hoch genug aufgestellt gesehen, um die Säure aus ihnen direct in die Kammern fließen zu lassen. Wenn man auch die Nitrose zur Höhe der Kochtrommel heben muß, so wird dies auch nicht oder nur ganz unwesentlich höher, als für Cascaden sein. Bode zieht im Ganzen die Kochtöpfe vor, wenn man auf den Gloverthurm verzichten will oder muß, stellt aber eine Bedingung, welcher sehr schwer zu genügen ist, nämlich daß man Töpfe aus einem Materiale zur Verfügung habe, welches der Hitze gut widerstehe. Soweit meine Erfahrung reicht, habe ich nie Töpfe von 250 Liter Inhalt gesehen, welche der abwechselnden Einwirkung der kalten Nitrose und des Dampfes auf die Länge Stand halten könnten, und ich möchte keinem Fabrikanten anrathen, die bei einer solchen Fabrik gar nicht ins Gewicht fallenden Mehrkosten zu scheuen, und nicht lieber sehr vergängliche Thontöpfe, statt eines dauernden, wenn auch nicht unverwüstlichen Lava- oder Basaltblockes und dergleichen anzuschaffen; die kleinere, von Scheurer-Kestner angegebene Dimension genügt dabei vollständig.

Fig. 241.



Die Kosten des Denitrirens in Kochtrommeln und auf Cascaden sind von Bode (S. 48 ff.) berechnet worden, soweit dies bei den vielen in Betracht kommenden Umständen möglich ist. Da man aber dabei so viele willkürliche Annahmen machen muß, daß die Resultate auf wirklich vorkommende Fälle gar nicht angewendet werden können, so sei nur bemerkt, daß nach Bode's Berechnungen das Denitriren in Kochtrommeln theurer als auf Cascaden ist, wie man

es sich von vornherein denken kann, weil man in den ersteren ziemlich viel Dampf braucht, auf den letzteren aber davon wenig oder nichts, wenn man mit heißem Condensationswasser arbeitet. Viele Fabrikanten zogen dennoch die Kochtrommeln vor, weil bei diesen die Denitrirungsarbeit viel mehr unter Controle steht, als bei den Cascaden, oder der Verdünnung im Kasten, wie es auf S. 512 beschrieben worden ist. Auf der anderen Seite wurden in Oker (Bräuning, a. a. O. S. 141) die früher bestandenen Kochtrommeln sämmtlich wegen ihrer häufigen Reparaturbedürftigkeit abgeschafft, und in den älteren Systemen durch Cascaden, in den acht neuen Systemen durch Gloverthürme ersetzt. Man bekam dort mit den Cascaden leicht noch eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure in den Vorkammern und hatte deshalb noch eine injectorartige Vorrichtung zum Einblasen von Dampf angebracht, wodurch aber die Stärke der Säure in den Vorkammern auf 48° B. reducirt wurde.

In Freiberg werden noch Kochtrommeln zur Zersetzung der Nitrose angewendet und die frische Salpetersäure wird durch die S. 372, Fig. 168 gezeigten Cascaden eingeführt. Dies geschieht, weil dort die Gase bis auf die äußere Lufttemperatur abgekühlt werden (S. 274, 431) und man annahm, daß hierbei ein Gloverthurm nicht mehr functioniren würde; aber es ist fraglich, ob diese Meinung begründet ist (s. u.).

Der Gloverthurm.

Der Apparat, welcher jetzt weit mehr angewendet wird als sämmtliche übrige Denitrirungsapparate zusammengenommen, überhaupt stets, wo nicht besondere Verhältnisse dem entgegenstehen, ist der sogenannte Gloverthurm, welcher mit Fug und Recht in dieses Capitel gehört, da ihn sein Erfinder in erster Linie zum Denitriren bestimmt hatte, obwohl er ebenso sehr als Abkühlungs- und als Concentrirungsapparat beschrieben werden könnte. Der Gloverthurm ist von John Glover in Wallsend bei Newcastle-on-Tyne erfunden worden, wo ihn der Verfasser schon im Jahre 1865 in voller und erfolgreicher Arbeit sah.

Nach persönlichen Mittheilungen von Glover an den Verfasser hatte er seinen ersten Thurm schon 1859 in der Fabrik zu Washington bei Durham gebaut, und zwar aus Chamotteziegeln, und gefüllt mit einem Netzwerke aus dünnen Platten derselben Materialien. Der Thurm hielt sich $1^1/_2$ Jahre und es wurde durch ihn die Richtigkeit des Princips erwiesen. 1861 erbaute dann Glover daselbst einen Bleithurm, und als er in demselben Jahre eine eigene Fabrik zu Wallsend gründete, baute er natürlich auch dort einen solchen Thurm, welcher 1863 bis 1864 arbeitete. Auf Grund der inzwischen gewonnenen Erfahrungen erbaute nun Glover 1864 einen dritten Thurm, welcher im Wesentlichen derselbe ist, wie er heute fungirt. Bis dahin hatten nur die nächsten Nachbarn den Thurm ebenfalls eingeführt, wobei zu bemerken ist, daß der Erfinder ihn nicht nur nicht patentirt hatte, sondern ihn auch seinen Amtsbrüdern stets mit großer Liberalität zeigte und erklärte. Trotzdem beging Einer oder der Andere der Fabrikanten am Tyne Mißgriffe in seiner Erbauung als vermeintliche Verbesserungen, welche kein günstiges Resultat hatten und wenigstens an einem Orte

wieder zur Abschaffung des Thurmes führten, obwohl er in derselben Fabrik jetzt ebenfalls wieder fungirt. Erst zwischen 1868 und 1870 wurde er von sämmtlichen größeren und gut geleiteten Fabriken am Tyne eingeführt. Nach Lancashire kam der Thurm später, erst um 1868, nach London 1870.

Bis zum Jahre 1871 war der Thurm, da nie etwas darüber publicirt worden war, außerhalb einiger englischer Fachkreise ganz unbekannt, bis der Verfasser einen Aufsatz darüber in Dingl. polyt. Journ. **201**, 341 ff. veröffentlichte, und dabei dem Apparate von vornherein den Namen Gloverthurm vindicirte, unter welchem er auch seitdem allgemein bekannt ist. Die gegen den Thurm als Denitrirungsapparat (seine ausgezeichneten Functionen als Concentrations- resp. Abkühlungsapparat sind überhaupt nie bezweifelt worden) erhobenen Einwendungen sind vollständig hinfällig geworden. Die ersten Bedenken von Bode (Dingl. polyt. Journ. **202**, 448) sind nicht nur sofort darauf vom Verfasser dieses (ebend. **202**, 532) widerlegt, sondern auch von Bode selbst später zurückgenommen worden, und ist Bode gerade einer der eifrigsten Erbauer und Vertheidiger des Gloverthurmes geworden. Auch die von McCulloch erhobenen Bedenken (Chem. News 1873, **27**, 135) sind in derselben Zeitschrift S. 152 und 162 sowohl von Glover selbst als vom Verfasser dieses und später von Bode in seiner Preisschrift S. 5 widerlegt worden, und hat auch McCulloch selbst später, als er die Arbeit mit dem Thurme praktisch kennen lernte (was vorher nicht der Fall gewesen war), seine Ansicht vollkommen geändert (Privatunterredung). Bedeutend ernsthaftere Einwürfe sind gegen den Thurm von Kuhlmann (vergl. Hasenclever in Hofmann's amtlichem Bericht **1**, 174) und von Vorster (Dingl. polyt. Journ. **213**, 506, Wagner's Jahresber. für 1875, S. 341) gemacht worden; nämlich auf Grund der Annahme, daß bei der Berührung von heißer schwefliger Säure mit Nitrose in dem Thurme ein erheblicher Verlust von Salpeterverbindungen in Form von Stickoxydul oder von Stickstoff stattfinde. Es steht freilich fest, daß unter gewissen Umständen heiße schweflige Säure die Stickstoffverbindungen bis zu Stickoxydul oder selbst zu Stickstoff reducirt. Aber daß solche Bedingungen im Gloverthurme existiren, hat Kuhlmann schon darum nicht nachweisen können, weil er keinen solchen zur Disposition hatte, und Vorster hat ebenfalls in Beziehung auf Denitrirung nicht mit dem Thurme selbst experimentirt, obwohl er an solchen anderweitige interessante Beobachtungen gemacht hat, sondern nur auf Grund von Laboratoriumsversuchen behauptet, es gingen im Gloverthurme 40 bis 70 Proc. der Stickstoffverbindungen verloren. Seine Versuche waren freilich unter völlig verschiedenen Bedingungen von denen, die im Gloverthurme herrschen, angestellt, und der Verfasser hat schon aus Vorster's eigenen Zahlen dessen Schlüsse über den Verlust von Salpeterverbindungen widerlegt (Dingl. polyt. Journ. **215**, 56 und **216**, 79). In dem von Vorster als maßgebend angesehenen Versuche ließ er heiße schweflige Säure mit Luft gemischt 27 Minuten lang durch auf 180° erhitzte Nitrose streichen, was in keiner Weise den Bedingungen des Gloverthurmes entspricht. In diesen tritt die Nitrose oben ganz kalt ein, und zwar gemischt mit Kammersäure, und beim Austritte, wo sie also ihre größte Hitze angenommen hatte, erreicht sie nur eine Temperatur von 130°. Es ist gar nicht daran zu denken, daß sie diese Temperatur auf einer

irgend längeren Strecke des Thurmes haben kann, geschweige denn 180°, wie bei Vorster's Versuch. Im Gegentheil: diejenige Säure, welche schon etwas höhere Temperatur zeigt (aber nie so hoch wie bei Vorster's Versuch), enthält schon so gut wie gar keine Nitrose mehr, sondern wird nur noch durch die heißen Röstgase weiter concentrirt, und die Denitrirung geht jedenfalls ganz wesentlich in dem oberen Theile des Thurmes vor sich, wo die Säure noch ziemlich kalt ist. Man kann dies mit Sicherheit aus der vollständig festgestellten Thatsache schließen, daß die Denitrirung verdünnter Säuren mit Leichtigkeit, diejenige concentrirter Säuren sehr schwer vor sich geht. Außerdem ist aber die Säure dem Strome von schwefliger Säure vermuthlich nicht so lange ausgesetzt, als in Vorster's Versuchen; wenn einmal die Füllung ganz benetzt ist, so gelangt die Säure im Thurme in einigen Minuten von oben nach unten, wird aber wegen ihrer feinen Vertheilung schon oben fast ganz denitrirt. (Nach Versuchen in einer der Fabriken von St. Gobain sogar schon 1 m unterhalb des Gasaustrittsrohres; vergl. weiter unten.) Vorster's Versuche konnten also zur Aufklärung dieses Gegenstandes nichts beitragen.

Der Verfasser dieses hat später (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1432; ausführlicher in Dingl. polyt. Journ. 1877, **225**, 474) die Versuche, Angaben und Behauptungen von Kuhlmann und Vorster im Einzelnen kritisch beleuchtet und widerlegt; er hat ferner durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen festgestellt, daß, wenn man dem Schwefligsäuregas einen ähnlichen Sauerstoffüberschuß beimengt, wie er in den Röstgasen enthalten ist, das Gasgemenge die Nitrose selbst bei einer Temperatur von 200° (im Gloverthurme wird sie nie heißer als 130°) in der Weise zerlegt, daß man sämmtliche Stickstoffverbindungen durch Absorption in concentrirter Schwefelsäure wiedergewinnen kann. Reines, sauerstofffreies Schwefligsäuregas wirkt auf Nitrose noch nicht bei 110 bis 130°, dagegen allerdings bei 200°, in der Weise, daß etwas Stickoxydul entsteht; dies ist aber ein Fall, welcher in der Praxis gar nicht vorkommt, und es bleibt feststehen, daß im Gloverthurme weder Stickoxydul noch Stickstoff in nachweisbaren Mengen gebildet wird. Die Versuche und Berechnungen des Verfassers wurden zwar von Hurter (Dingl. polyt. Journ. **227**, 465 und 563) als unrichtig angegriffen, aber von dem Verfasser (ebend. **228**, 70 und 152) durchaus gerechtfertigt.

Wenn etwas Wahres an Kuhlmann's und Vorster's Behauptungen wäre, so würde es doch sicher zu noch größeren Verlusten führen, daß man auch die frisch entwickelten Salpetergase durch den Thurm leitet, wie dies die große Mehrzahl der englischen Fabriken thut; oder wenn man gar die flüssige Salpetersäure durchlaufen läßt, wie dies jetzt die meisten continentalen Fabriken thun. Es würde dann nicht allein 70 Proc. aus der Nitrose, sondern auch 70 Proc. von dem frischen Salpeter resp. Salpetersäure durch den Thurm verloren gehen. Dies müßte sich doch wahrhaftig äußerst bemerklich machen. Nun arbeiteten aber im Jahre 1871 von den zehn Fabriken am Tyneflusse, welche damals Gloverthürme besaßen, nur drei in der Art, daß sie ihre Salpetermischung mit dem Gase besonderer Pyritbrenner zersetzten und diese Gasmischung nicht durch den Gloverthurm, sondern direct in die Kammer gehen ließen. Die anderen sieben

Fabriken ließen das Gas aller Brenner, zugleich mit allem frischen Salpetergase, durch den Thurm gehen, ohne mehr Salpeter zu verbrauchen als die drei ersten. Unter den drei Fabriken befand sich damals auch die des Verfassers, und derselbe empfahl auch in seiner ersten Veröffentlichung noch diese Vorsicht; aber bei der Anlage des unten zu beschreibenden Thurmes wurde, auf Grund der früheren Erfahrungen, davon abgegangen, das Salpetergas besonders in die Kammern einzuführen, und dasselbe zugleich mit sämmtlichem Röstgase durch den Gloverthurm geführt, und es ist dann durchaus kein Mehrverbrauch von Salpeter bemerkt worden. Schaffner in Außig bestätigt (Privatmittheilung), daß bei Einführung sämmtlicher frischer Salpetersäure (in flüssiger Form) durch den Gloverthurm durchaus kein Mehrverbrauch daran stattfindet, und diese Art der Einführung ist seitdem fast ganz allgemein geworden.

Glover selbst berichtet (Chem. News 27, 152), daß er für 1651 Tons Schwefel aus norwegischem Pyrit nur 63 Tons 13 Ctr. Salpeter = 3,8 Proc. gebraucht habe, bei einem Kammerraume von 1,25 cbm per Kilogramm täglich verbrannten Schwefels. Sein Pyrit enthielt, wie dem Verfasser sehr genau bekannt ist, da er damals dieselbe Qualität verarbeitete, nur 40 Proc. Schwefel; es wurde also nicht unter so günstigen Umständen gearbeitet, als mit reicheren Erzen. Dabei concentrirte Glover auch seine sämmtliche Kammersäure auf 140 bis 150° Tw. (59,5 bis 61,8° B.), und der Verfasser kann aus seiner eigenen Praxis Aehnliches berichten.

Jedenfalls steht aus den Erfahrungen der Großpraxis ganz unzweifelhaft fest, daß bei Anwendung des Gloverthurmes ganz sicher nicht mehr, sondern weniger Salpeter gebraucht wird, als beim Denitriren mit Kochtrommeln oder Cascaden.

Dies bezeugt vor Allem der frühere Gegner des Gloverthurmes, Bode, in Dingl. polyt. Journ. 237, 305 und in seiner Preisschrift S. 87, und sind überhaupt gegentheilige Urtheile von solchen, welche den Thurm aus der Praxis kennen, nicht laut geworden. Der Gloverthurm hat sich im Gegentheil nicht nur in England, sondern auch auf dem Continent allgemein verbreitet. Schon im Jahre 1875 wurde von dem Vereine für Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen eine Preisfrage über diesen Gegenstand gestellt, worin ausdrücklich „die Nützlichkeit des Gloverthurmes für die meisten Fälle anerkannt“ und nur seine Anwendbarkeit bei wenig heißen Röstgasen als zweifelhaft und der Untersuchung bedürftig hingestellt wurde. Das Resultat der Preisaufgabe war eben die so vielfach hier erwähnte Schrift Bode's „über den Gloverthurm“. Es gilt demnach heutzutage der Gloverthum für einen wesentlichen Theil einer gut eingerichteten Schwefelsäurefabrik, und steht darin auf gleicher Linie mit dem Gay-Lussacthurme selbst. Freilich wird er den Erwartungen nicht entsprechen (und ist deshalb anfangs hier und da wieder abgeschafft worden), wenn er unrichtig oder aus unpassendem Materiale gebaut worden ist; aber das gilt doch von einem jeden in der Technik überhaupt angewendeten Apparate, und die Erfahrung der großen Mehrzahl von Fabrikanten hat vollkommen für den Gloverthurm entschieden.

Bräuning (a. a. O. S. 140) führt gleichfalls als Erfahrung der größeren Anzahl von Fabriken, welche zu Oker mit dem Gloverthurme arbeiten, an, daß durch Einschaltung des Gloverthurmes der Salpeterverbrauch in Folge der voll-

ständigen Denitrirung eher vermindert als vermehrt worden ist, also eine Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff oder Stickoxydul darin in erheblichem Maße nicht stattfinden kann.

Auf seinen häufigen Reisen zum Besuch vieler der besten deutschen, englischen und französischen Fabriken hat der Verfasser überall dieselbe Auskunft bekommen: daß man nämlich seit Einführung des Gloverthurmes weniger Salpeter verbrauche, als früher mit dem Verdünnungsverfahren. Sehr häufig mag dies davon herrühren, daß in dem Gloverthurme die Kammersäure zugleich mit denitrirt wird; aber in manchen Fabriken wird die Säure der großen (resp. ersten) Kammer überhaupt gar nicht nitros gehalten, und in anderen läßt man aus verschiedenen Rücksichten nur wenig Kammersäure durch den Gloverthurm laufen. Keinesfalls hat man das mindeste Recht, zu behaupten, es würde mit dem Gloverthurme an sich mehr Salpeter verloren gehen, als bei dem Verdünnungsverfahren. In der Malétra'schen Fabrik zu Rouen hat man z. B. vor Einführung des Gloverthurmes 2 Proc., nach derselben nur 1,3 Proc. Salpeter vom Pyrit gebraucht.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß Cl. Winkler 1867 (a. a. O. S. 24) in sehr bestimmter Weise die Denitrirung der Nitrose durch heiße schweflige Säure vorschlug, ohne jedenfalls die mindeste Kenntniß davon zu haben, daß dieses Verfahren von Glover und Anderen schon seit Jahren im Großen mit vollstem Erfolge betrieben worden war. Auch würde der von Winkler gemachte Vorschlag daran gelitten haben, daß er zugleich eine kleine Quantität Wasserdampf zuführen wollte. Dies war insoweit vollkommen richtig, als man zu einer vollkommenen Denitrirung die Nitrose ein wenig verdünnen muß; das geschieht aber nicht zweckmäßig mit Dampf, der die ohnehin hohe Temperatur noch mehr erhöhen würde, sondern mit verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure), wodurch das schädliche Uebermaß von Wärme in überaus nützlicher Weise zur Concentration der Säure und Erzeugung von Dampf aufgebraucht wird.

Functionen des Gloverthurmes. Dieser ist ein dem Gay-Lussacthurme in vieler Beziehung ähnlicher, aber in mancher doch verschieden construirter Apparat, dessen Function derjenigen des letzteren gerade entgegengesetzt ist. Er soll nämlich die aus dem Gay-Lussacthurme unten abfließende Nitrose ihrer Stickstoffverbindungen berauben und sie wieder in denjenigen Zustand der Concentration versetzen, in welchem sie von Neuem zur Absorption der Salpetergase dienen kann. Dies ist freilich nur eine von den Functionen des Gloverthurmes, aber seine wichtigste und am meisten charakteristische. Der Thurm erfüllt diese Aufgabe, indem er die Nitrose, in der Regel gemengt mit Kammersäure, in fein vertheilter Form der Wirkung der heißen Röstgase aus den Pyritbrennern aussetzt, deren Hitze concentrirend auf die Schwefelsäure, und deren schweflige Säure zersetzend auf die Nitrosylschwefelsäure einwirkt (nach der Gleichung:



$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO),$$

und gerade die Gleichzeitigkeit der Concentration und der Einwirkung der schwefligen Säure scheint die Denitrirung ganz ungemein zu befördern. Dem Umstande, daß in dem Thurme kein Niederschlag von verdünnter, salpetersäurehaltiger Säure

Fig. 242.



Fig. 243.



an den Bleiwänden entstehen kann, sowie auch einer sehr zweckmäßigen Construction, welche das Blei von vornherein gar nicht in directe Berührung mit den heißen Gasen und der Nitrose kommen läßt, hat der Apparat Glover's es zu danken, daß er mit den früher beschriebenen (S. 510) Apparaten nicht auf eine Stufe gestellt werden darf, daß er nämlich, wenn er überhaupt richtig gebaut ist, viele Jahre lang im Gange bleibt und zu keinen Störungen der Fabrikation Anlaß giebt. Ferner hat er vor jenen Apparaten zwei große Vorzüge: erstens, daß er zugleich die vollkommenste und die rationellste aller Kühlvorrichtungen für die Röstgase ist; die vollkommenste, weil die heißen Gase in directe Berührung mit abkühlender Flüssigkeit in Form eines Tropfenregens kommen, nicht von derselben durch eine Metallwand getrennt und etwa nur an dem Umfange des Stromes der abkühlenden Wirkung ausgesetzt sind; die rationellste, weil zur Abkühlung nicht mit Unkosten kaltes Wasser gehoben werden muß, sondern der erzeugte Dampf gleich in der Kammer nützlich verwendet wird. Der zweite und noch größere Vorzug des Gloverthurmes ist der: daß in ihm gleichzeitig sämmtliche Kammersäure auf 60 bis 62° B. (71 bis 75° D.) gebracht wird, ohne alle Kosten als die, welche das Heben der Säure auf den Thurm verursacht, und welche namentlich dann ungemein wenig betragen, wenn man, wie es oben S. 478 angegeben worden ist, den Abzugsdampf der Luftpumpenmaschine als Kammerdampf benutzt.

Endlich wird neuerdings der Gloverthurm allgemein auch dazu benutzt, die neu zuzuführende Salpetersäure ohne einen besonderen Apparat in die Kammern einzuführen, indem man sie einfach zusammen mit der Nitrose durchlaufen läßt; ehe die Säure unten ankommt, ist sie völlig denitrirt, ebenso wie die Nitrose selbst. Selbst eine Lösung von Chilisalpeter hat man in dieser Weise durch den Gloverthurm eingeführt, doch hat man dies als unpraktisch wieder aufgegeben (S. 376).

Ehe wir auf eine ausführlichere Erklärung aller dieser Functionen eingehen, wollen wir die Construction eines Gloverthurmes beschreiben.

Im Folgenden sind die Zeichnungen eines vom Verfasser im Jahre 1873 ausgeführten Gloverthurmes gegeben, welcher für ein Kammersystem von 4500 cbm Inhalt und eine tägliche Verbrennung von 9100 kg 48 procentigen Schwefelkieses fungirte. Es soll natürlich die folgende Zeichnung und Beschreibung nur als Beispiel eines gut arbeitenden Thurmes, keineswegs aber als unbedingt maßgebend in allen Einzelheiten dienen. Fig. 242 (a. v. S.) zeigt eine Vorderansicht davon, Fig. 243 (a. v. S.) einen Schnitt nach *AB* in Fig. 244, Fig. 244 einen Grundriß nach *CD* in Fig. 243, Fig. 245 einen Schnitt quer durch den Bleimantel, um die Anordnung der Bleche zu zeigen, Fig. 246 Ansicht von oben, um den Säurevertheiler und das Mannloch zu zeigen. Das Fundament besteht aus zwei Pfeilern von gewöhnlichem gutem Mauerwerk, verbunden durch einen vierfachen Bogen, und verankert durch Eisenbahnschienen und Zugstangen *aa*. Statt dessen kann man gewöhnliche Eisenbahnschienen dicht neben einander auf die Pfeiler legen, was das Fundament viel leichter macht und freien Zutritt zum Boden des Thurmes gestattet; auch kann man die Pfeiler selbst als gußeiserne Säulen gestalten. Neue Gloverthürme werden jetzt gewöhnlich in dieser Weise gebaut. Das Fundament bildet oben eine ebene Fläche, die mit einem Bleibleche von 3 mm Stärke *b* abgedeckt ist, welches nur den Zweck hat, bei einem etwaigen

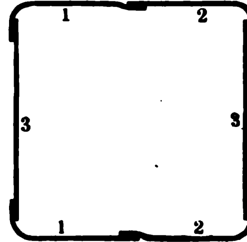
Leckwerden des Thurmbodens die Säure nicht in das Mauerwerk gelangen zu lassen, sondern seitlich abzuleiten. Man kann dieses Bleiblech auch recht gut statt nach unten, lieber nach oben schalenförmig aufbiegen und mit Auslaufrohr versehen; wenn diese Schale dann mit Wasser gefüllt erhalten wird, so trägt sie zum Schutze des inneren Bodens bei, indem sie dessen hohe Temperatur erniedrigt.

Zuweilen wird die obere Fläche des Fundamentes mit einem geschmolzenen Gemenge von Pech und Schwefel begossen und während dieses noch warm ist,

Fig. 244.



Fig. 245.



das bleierne Schutzblech darauf gelegt. Man erreicht hierdurch einen unbedingten Schutz der eisernen Pfeiler und Träger gegen herabtropfende Säure.

Der Thurm selbst ist innerhalb eines sehr starken Holzgerüstes aus Pechtannenholz (Pitch-Pine) errichtet, welches zugleich die nöthigen Säurebehälter trägt. Vier Ständer *cc* von 30 cm im Quadrat, welche recht zweckmäßig auf Thonplatten stehen, um von etwa überfließender Säure nicht am Fuße zerstört zu werden, sind verbunden durch Querriegel *dd*, von 15 cm im Quadrat, welche in der Art eingezapft sind, daß man sie nach oben herausschlagen kann, wenn sie

Fig. 246.

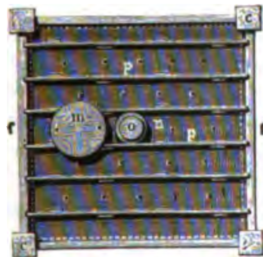
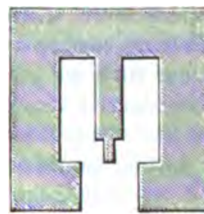


Fig. 247.



schadhaft geworden sind, während das Gewicht des Bleies sie sonst nach unten zieht. Zu diesem Zwecke sind die Zapfenlöcher an den Ständern nach oben schief bis zur Innenseite des Balkens fortgesetzt; Fig. 242 und 243 zeigen dies deutlich bei *ee*. In der Deckenhöhe des Thurmes gehen stärkere Querschwellen *ff* ($15 \times 22^1/_2$ cm, auf der hohen Kante) rings herum, da diese mehr zu tragen haben. Statt dieser Art des Baues kann man auch das Gerüst in gewöhnlicher Art mit Diagonalstreben construiren, wobei dann freilich das ganze Gewicht des Bleimantels von der obersten Querschwelle getragen werden muß, weil die seitlichen Befestigungslappen fortfallen. Weiter oben sind die Ständer durch die

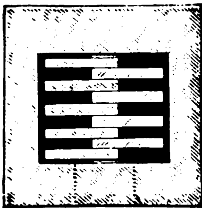
30 × 30 cm starken Querriegel *gg* abgebunden; auf diesen steht ein Holzhaus, in dessen Inneren die Säurebehälter sich befinden. Es ist eigentlich nur ein Säurekasten vorhanden, der durch eine Scheidewand in zwei Theile getheilt ist; er steht auf den Bohlen *hh* und seine Holzconstruction ist aus der Figur deutlich zu ersehen. Inwendig sind beide Abtheilungen natürlich ausgebleit, und zwar mit 3 mm starkem Blei; die eine von ihnen empfängt Nitrose, die andere Kammersäure durch den Vertheilungskasten *i* (Detail wie in Fig. 227, S. 493), dem die Säure aus dem Druckrohre des höher stehenden Gay-Lussacthurmes zugeführt wird, entweder mit Hilfe einer besonderen Ueberspritzvorrichtung, wie in Fig. 226, S. 492, oder, mit Weglassung des Kastens *i*, aus einem ihnen und dem Gay-Lussacthurme gemeinschaftlichen Vertheilungskasten mit drei Ventilen, wie in Fig. 227, S. 493. Letzteres ist das Richtige, wenn beide Thürme zusammenstehen und ihre Säurebehälter &c. mit einer einzigen Holzhütte bedeckt sind, wie es weitaus am bequemsten ist; dann hält man die Decken beider Thürme auf gleicher Höhe, und muß nur, wegen der verschiedenen Thurmhöhe, die Fundamente des Gloverthurmes entsprechend höher aufführen, als die des Gay-Lussacthurmes. Doch schadet dies um so weniger, als man ohnehin den Gloverthurm so aufstellen soll, daß die Gase von den Pyritbrennern etwas Ansteigung in denselben haben.

Die Säurebehälter sind jeder versehen mit einem Auslaßventile *k* und einem Ueberlaufrohre *l*; das erstere führt auf den Säurevertheiler *m*, das letztere direct auf die Thurmdecke *n*. Die letztere ist, wie man namentlich aus Fig. 243 und 246 ersieht, an Bohlen *pp* (oder auch Eisenschienen) aufgehängt, welche quer über die Schwellen *ff* gelegt sind; starke, abwechselnd auf beiden Seiten der Bohlen angenagelte Laschen halten die Decke fest. Diese ist, wie es am besten aus Fig. 243 ersichtlich ist, an den Rändern, da, wo sie an den Thurmseiten angelöthet ist (genau wie eine Kammerdecke) zwischen den Schwellen *f* und den Bohlen *p* festgeklemmt, aber von da nach innen vertieft, so daß auf sie fließende Säure nicht über den Rand des Thurmes hinunterlaufen kann, sondern in der Einsattelung der Decke stehen bleibt und durch den hydraulischen Verschluß des Mannloches *o* (Fig. 246) oder durch ein besonders dazu angebrachtes Schwanenhalsröhrchen in das Innere des Thurmes läuft. Der Thurm selbst besteht aus 6 mm starkem, sein Boden aus 15 mm starkem, die Laschen aus 4 mm starkem Blei. Die Seiten desselben sind ganz wie die einer Säurekammer an den Deck- und Seitenschwellen aufgehängt, und Fig. 243 und 244 zeigen es namentlich deutlich, wie das Blei etwas von dem Holze absteht, was sowohl zum Schutze des Holzes als des Bleies selbst von Wichtigkeit ist (vergl. S. 313, 320). Zugleich sieht man in Fig. 245, wie die Seiten gebaut sind. Um nämlich Nähte an den Ecken zu vermeiden, wo sie gerade am schwächsten sein würden, und wo man sie wegen der Eckbalken *cc* auch gar nicht gut ausbessern könnte, sind zwei der Seiten aus je zwei Bleitafeln 1, 2 gemacht, welche in der Mitte zusammengeschmolzen sind und um die Ecken herumgreifen, wo dann die Bleitafeln 3 an sie angeschmolzen sind. Sämmtliche Seitentafeln gehen ohne Horizontalnaht von der Decke bis zum Boden des Thurmes und hängen in diesen lose hinein. Die Nähte werden außen verschmolzen (S. 329).

Im Ganzen ist der eigentliche Thurm 2,7 m im Quadrat (auswendig) und 9 m hoch.

Zuweilen werden selbst viereckige Thürme nicht in dieser Weise gebaut, sondern wie runde Thürme (s. u. S. 529) aus einzelnen Trommeln zusammengesetzt, wobei die höhere immer auf den nach außen trichterförmig abgebogenen Kanten der unteren sitzt. Dies geschieht namentlich dann, wenn das Blei nicht mit Laschen an einem gewöhnlichen Holzrahmen befestigt ist, sondern durch Eisenringe oder dicht anliegende Holzrahmen zusammengehalten wird, welche dem Seitenschub des Futters und der Füllung Widerstand leisten sollen. Eiserne Reifen haben jedoch den Nachtheil, allmälig in das Blei einzuschneiden, und dicht anliegende Holzrahmen verursachen viel schnellere Abnutzung des Bleies (S. 313).

Fig. 248.



Der Boden wird von zwei, in der Mitte verlötheten und am Rande ringsherum 30 cm aufgebogenen Bleitafeln gebildet. Da man Tafeln von 15 mm Stärke nicht auf die gewöhnliche Weise verlöthen kann, so verfährt man in dieser Weise: man stößt sie stumpf an einander, nachdem man die Ränder schief nach oben abgeschnitten und ganz blank geschabt hat, wie es Fig. 249 zeigt; in die so gebildete Naht *a* wird dann geschmolzenes und sehr überhitztes Blei gegossen; das letztere bringt auch die Ränder von *a* zum Schmelzen, ehe es selbst erstarrt, und man befördert dies noch durch ein glühendes Eisen, so daß alles zu einem Ganzen vereinigt wird.

In England macht man neuerdings dies Gerüst und die Thürme selbst immer solider, z. B. die Seiten bis zur Höhe des Gaseintrittsrohres 12 bis 14 mm, den Boden und Aufstand 22 bis 25 mm dick.

Fig. 249.



Wie wir oben sahen, steht der Boden des Thurmes am besten in einer anderen, mit Wasser gefüllten Schale. Selbst wenn man das Wasser nicht erneuert, sondern heiß werden läßt, so schützt es doch den inneren Boden gegen Ueberhitzung. Wenn man aber, wie es manchmal geschieht, fortwährend kaltes Wasser einlaufen läßt, so wird zugleich die unten ablaufende Säure schon etwas abgekühlt.

Der Thurm wird nun ausgefüttert, und dabei zugleich mit einem Roste für die Füllung versehen. Das Futter muß aus den besten, hartgebrannten, säurefesten Thonsteinen bestehen, die man sich verschaffen kann. Manche weniger feuerfeste Ziegel, z. B. die „blauen“ Ziegel von Mold in der Grafschaft Flint (Nord-Wales), eignen sich dazu besser als andere feuerfestere, aber weniger säurefeste Steine. Am besten, freilich theurer, wären Steingut- oder Glasziegel. Sehr gute Ziegel für Futter und Füllung (s. später) von Gloverthürmen werden von der Außiger chemischen Fabrik geliefert; ebenso von der rheinischen Industriegesellschaft zu Bendorf bei Coblenz, von Ernst Boeing zu Bad Nauheim, von Geith in Coburg u. s. w. Eine der bekanntesten englischen Bezugsquellen ist die Buckley Brick & Tile Company, deren für diesen Specialzweck bestimmtes

Fabrikat den Handelsnamen „Metalline“ führt und nach dem Chemical Trade Journal **10**, 46 folgende chemische Zusammensetzung haben soll:

Kieselsäure	63,01	Magnesia	0,40
Thonerde	25,95	Natron	Spur
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	6,49	Kali	2,57
Manganoxyd (Mn_3O_4)	0,75	Organische Substanz und Wasser	0,9
Kalk	0,83		

Die Analyse läßt freilich nicht erkennen, weshalb diese Masse gerade besonders säurefest ist.

Ueber die Herstellung von säurebeständigen Steinen für Gloverthürme finden sich in der Thonindustrie-Zeitung 1890, S. 642 folgende Notizen. Ein kieselsäurereiches Material eignet sich dazu besser als ein thonerdereiches; auch soll es nicht porös, sondern möglichst dicht sein. Hat man keinen möglichst eisenfreien, sich klinkerartig brennenden Thon, so stellt man sich ein gut sinterndes, porcellanartiges Gemisch aus 25 bis 30 Thln. Feldspath, 25 bis 30 Thln. Thonsubstanz ($Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$) und 40 bis 50 Thln. Quarz her. Als „Thonsubstanz“ nimmt man fetten, feuerfesten, reinen Thon. Die Masse soll bis zur Klinkerung gebrannt werden und dabei nicht zu sehr schwinden. Am besten wird der Stein noch mit einer Glasur aus 44 Gew.-Thln. Quarz, 84 Feldspath, 35 Schlämmkreide, 26 geschlämmtem Kaolin überzogen.

Das Futter wird unterhalb des Rostes 0,685 m stark ringsum gemacht, so daß inmitten nur noch ein lichter Raum von 1,315 m bleibt; die noch übrig bleibenden 0,015 m (auf 2,700 m Seite) rühren davon her, daß man das Futter nicht dicht an die Bleiwände heranstößt, sondern ringsum einen Zwischenraum von 8 mm läßt; namentlich deutlich ist dies in Fig. 244 gezeigt. Unmittelbar über dem Eintrittsrohre *r* für das Gas sind nun vier Bögen *ss* im Halbzirkel gewölbt, welche in Fig. 243 im Durchschnitt, in Fig. 244 von oben gesehen erscheinen. Sie stützen sich auf die deshalb ebenso dick angelegten Seitenmauern, und dienen sowohl zum Tragen der Thurmfüllung, als zum Vertheilen des Gases. Wenn man den Seitendruck ganz vermeiden will, so bringt man (wie es mehrere Fabriken thun), statt des Gewölbes einen Rost aus Thonfliesen an, wie ihn Fig. 247 und 248 zeigen; die erstere zeigt, wie eine Mauerzunge in der Mitte des Thurmbodens fast durchläuft, welche (Fig. 248) oben eine Anzahl auf hoher Kante stehender Fliesen von 1 m Länge auf 0,45 m Höhe und 0,15 m Dicke trägt, die auf der Zunge und den Seitenmauern aufruhen. Jedenfalls ist auch das Gewölbe, wenn es vorhanden ist, nach oben zu einem ebenen Roste aufgebaut (Fig. 243). (Walsh, Engl. Pat. Nr. 1486, 1884, giebt gerade umgekehrt dem Roste die Form eines Spitzbogens, um die Gase besser zu vertheilen; dies ist ganz unnöthig.) Das Futter des Thurmes setzt sich nun noch auf circa 1,3 m Höhe in einer Stärke von 0,45 m fort, hat dann auf 2,4 m Höhe nur 0,35 m Stärke, und auf die letzten 2,4 m Höhe nur 0,225 m Stärke.

Die genannte Ausfütterung des Thurmes, sowie auch das Gewölbe, muß absolut **trocken** gemauert werden, ohne Mörtel irgend welcher Art. Theermörtel würde schmelzen, und Thonmörtel würde sich in Aluminiumsulfat verwandeln.

Dies passirte einer der ersten Fabriken am Tyne, welche den Gloverthurm probirte, wo nach einigen Wochen die Füllung den Deckel abhob und zum Thurme oben hinauswuchs. Um für das Gewölbe trotz des Mangels irgend welchen Mörtels die hinlängliche Stabilität zu erlangen, ist es besser, statt behauener Ziegel dazu eigens gebrannte große Formsteine zu nehmen, welche der Gestalt des Gewölbes nach conisch ausgehen und sich mit ganz glatten Flächen an einander lagern. In manchen Fabriken schleift man überhaupt sämmtliche Ziegel der Fütterung auf einander ab, so daß nur äußerst dünne Fugen bleiben.

Der Boden des Thurmes sollte inwendig mit 75 mm dicken Thonfliesen bedeckt sein, um ihn vor directer Berührung mit den heißen Gasen und der heißen Säure zu schützen (dies ist aus Versehen in Fig. 243 fortgelassen worden). Es ist sogar räthlich, zwischen diese Fliesen und dem Boden noch ein loses Bleiblech zu legen.

Man hält es nicht für schlechte Arbeit, wenn die Ausfütterung eines Gloverthurmes drei Jahre ohne Erneuerung aushält.

Statt des anfangs allenthalben angewendeten viereckigen Querschnittes der Gloverthürme sind späterhin an vielen Orten runde Thürme in Gebrauch gekommen. Wenn sie mit Ziegeln ausgefüttert werden, so werden diese als Vieleck angeordnet, wenn man nicht passende Formziegel für einen Rundbau haben kann. In Frankreich sind sie gewöhnlich mit großen, der Rundung entsprechend geschnittenen Blöcken von Volvic-Lava gefüttert, welche natürlich ohne Mörtel auf einander gestellt werden und schon für sich einen soliden Thurm bilden, der von dem Bleimantel ganz unabhängig ist. Fig. 250 (a. f. S.) (aus Frémy's Encyclopédie chimique [1] V, 188) giebt einen Horizontalschnitt eines dieser runden Thürme, welcher für ein Kammersystem von etwa 4600 cbm dient. Er ist 2,5 m weit und 7 m hoch und ruht auf einem in Cementmörtel gelegten Mauerklotz, welcher oben durch ein Bleiblech von 3 mm Dicke gegen die Säure geschützt ist. Auf diesem sind acht hölzerne Ständer, *a a*, errichtet, welche unten und oben in achteckige wagerechte Rahmen eingezapft sind. Die Ständer haben 0,25 bis 0,30 m Seite und werden durch zwei Reihen von Querrahmen, *b b*, zusammengehalten, welche mit Schraubenbolzen verankert sind. Die Bleilaschen sind an die senkrechten Ständer angenagelt. Der Bleimantel besteht aus vier Trommeln, welche an Ort und Stelle zusammengelöthet werden; die beiden untersten derselben haben eine Bleistärke von 11 mm, die dritte 8 mm, die vierte 6 mm. Die oberste Trommel ist an der Oberkante nach innen umgebörtelt, um mit der Decke verlöthet zu werden, welche mittelst Bleilaschen an fünf auf dem oberen Holzrahmen liegenden Eisenbahnschienen aufgehängt ist. Bis alle Bleitrommeln an ihrem Platze sind, werden nur fünf von den acht Ständern gebraucht, um Raum zur Arbeit zu gewinnen; die drei übrigen werden zuletzt eingesetzt. Jede Trommel ist an der Oberkante etwas nach außen aufgetrieben, um einen Sitz für die nächst höhere Trommel zu gewähren; die Fuge wird dann mit geschmolzenem Blei ausgefüllt. Während die Trommeln gehoben und auf ihren Platz gestellt werden, läßt man sie auf dem Holzcylinder, auf dem sie gemacht worden sind. Nur die drei ersten Trommeln erhalten die oben beschriebene Lavafütterung; die vierte braucht keine solche, da die Hitze der Gase hier nicht mehr stark genug ist,

um dem Blei zu schaden. Im Ganzen sind 18 Lavablöcke, *c c*, vorhanden, nämlich drei den Bleitrommeln entsprechende Schichten von je sechs Stück mit abwechselnd verlaufenden (gebrochenen) Fugen; sie sind alle 25 bis 30 cm dick. (In Salindres sind die Lavablöcke nicht von gleichmäßiger Dicke, sondern 45 cm am Boden, 30 cm mitten, 20 cm oben.) Die Fugen werden so eng als möglich gemacht. Der Rost besteht aus vier oder fünf Lavaschwellen *d d*, wie aus der Zeichnung ersichtlich; sie werden zuweilen in der Mitte durch eine dünne Mauer *e* unterstützt.

Die kreisrunden Gloverthürme haben vor den viereckigen den Vortheil, daß sie für einen gegebenen Cubikinhalt weniger Blei erfordern und daß das Blei weniger leidet, als wenn es in scharfen Ecken gebogen werden muß. Aber während dies bei Gay-Lussacthürmen zutreffen mag, so wird es bei Gloverthürmen mehr als aufgewogen durch die viel größere Mühe und Kosten der kreisförmigen Ausfütterung.

Fig. 250.



Volvic-Lava kann man von mehreren Firmen beziehen, z. B. von Brosson Lafilichat frères zu Volvic (Puy-de-Dôme). Im Jahre 1880 kostete das Cubikmeter 60 Frcs. und die Ausfütterung eines großen Gloverthurmes der eben beschriebenen Art 4500 Frcs.

Die Füllung der Gloverthürme besteht in England fast überall aus Feuersteinknollen, welche aus der Kreide ausgelesen und durch Waschen mit Salzsäure gereinigt werden. Dieses Material widersteht der Säure vollkommen und springt nicht in der Hitze; aber es besitzt keine große Oberfläche und ist sehr schwer. Aus dem letzteren Grunde füllte man früher meist das oberste Drittel des Thurmes mit sehr hartem Koks; aber dies hat öfters zu Unfällen durch Entzündung geführt, und außerdem wirkt auch die Säure stets, besonders im Anfange, auf den Koks ein. Die meisten Fabriken haben auf den Gebrauch von Koks verzichtet; doch kommt er noch hier und da vor.

An vielen Orten füllt man die Gloverthürme einfach mit Ziegeln in der Art eines Siemens'schen Regenerators. Diese Ziegel müssen natürlich säurefest sein. Blaue Ziegel aus Wales (S. 527) sind recht gut dafür; sogar manche gemeine Mauerziegel halten sich sehr gut (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885,

p. 33). Aber sie werden doch stets mehr oder minder von der Säure angegriffen, und geben Eisen und Thonerde an diese ab (s. u.).

Quarzbrocken werden auch öfters angewendet; aber manche Arten derselben zerspringen mit der Zeit und verstopfen die Gascanäle bis zu dem Grade, daß der Zug und mithin das Ausbringen stark beeinträchtigt wird (Bornträger, Chem. Ind. 1886, S. 108). Im Gegensatz dazu verwendet Herreshoff (Engl. Pat. 1861, Nr. 1886) nichts als Quarzbrocken im Inneren des Thurmes. Da man diese nicht gut in so regelmäßiger Form erhalten kann, daß sie in gewöhnlicher Art zur Ausfütterung des Thurmes dienen könnten, so hält er das Futter etwa 30 cm von den Bleiwänden entfernt und füllt diesen Raum mit Quarzsand. Herreshoff behauptet, daß dieser Sand auch nach längerer Zeit nicht durch die Säure weggewaschen werde, was doch zweifelhaft erscheint.

Selbst Glasbrocken, oder die Steinzeugkrüge für Selterswasser, deren Boden man abschlägt, hat man brauchbar gefunden. Eines der besten Materialien für den vorliegenden Zweck ist das von Ernst Boeing in Bad Nauheim gelieferte. Es besteht aus fast reiner Kieselerde, ist bei heftigster Weißgluth gebrannt, schneidet Glas und widersteht sowohl Temperaturwechseln wie lange anhaltender Wirkung von heißer Säure. Fütterungsziegel aus diesem Material kosten 30 Mk. die Tonne; zur Füllung des Inneren werden Cylinder von 12 bis 15 cm Höhe und 10 cm Durchmesser geliefert (zu 70 Mk. die Tonne), welche ohne Weiteres hineingeworfen werden.

Für alle aus gebranntem Thon bestehenden, säurefest sein sollenden Füllmassen gilt natürlich, was schon über die zur Fütterung bestimmten Ziegel gesagt worden ist (S. 527).

Die gelochten Platten nach Lunge und Rohrmann's System (S. 351) eignen sich nicht gut zur Füllung eines ganzen Gloverthurmes, obwohl sie die Forderung der Säurefestigkeit durchaus erfüllen. Im unteren Theile desselben würden sie zu schnell durch Flugstaub verstopft werden, und wären dort auch dem Springen zu sehr ausgesetzt. Aber man kann sie sehr gut für die obere Hälfte des Thurmes verwenden, indem man die untere mit hochkantig gestellten Ziegeln oder etwas der Art füllt. Dies vermeidet einen zuweilen den Boeing'schen Cylindern gemachten Vorwurf, daß nämlich in Folge von deren verhältnißmäßig großen Dimensionen die Gase nicht genügend mit der Säure in Berührung kommen und die Denitrirung daher nicht ganz vollkommen ist.

Sehr gut bewährt haben sich die eben erwähnten Platten in einem Falle, wo es darauf ankam, die Denitrirung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, um nicht durch das gleichzeitig vorhandene Ammoniak Verlust zu erleiden (vergl. weiter unten). Man setzte ein kleines Thürmchen des Lunge-Rohrmann'schen Systems mit nur 13 Lagen von Platten über einander auf den Gloverthurm, mit der Wirkung, daß die Gase aus diesem mit 90° Wärme in den Plattenthurm eintreten und noch mit 60° austreten. Trotz dieses geringen Temperaturunterschiedes und der kleinen Dimensionen des Thürmchens wird darin 80 Proc. der Denitrirungsarbeit geleistet, und ist dadurch der Beweis erbracht, daß jenes System sich auch für diese Arbeit vorzüglich eignet, wenn der Flugstaub nicht in Frage kommt.

Selbst wenn man eine anderweitige Füllung als Ziegel, also z. B. Feuersteine, Cylinder u. dergl., gewählt hat, ist es gebräuchlich, unmittelbar auf dem Roste, zur regelmäßigeren Vertheilung des Gases, erst zwei lose gestellte Schichten von denselben Ziegeln anzubringen, welche zur Ausfütterung dienen. Daß man mit dem Einsetzen der Füllung ebenso systematisch und sorgfältig zu Werke gehen muß, wie bei der des Gay-Lussacthurmes, ist ganz selbstverständlich.

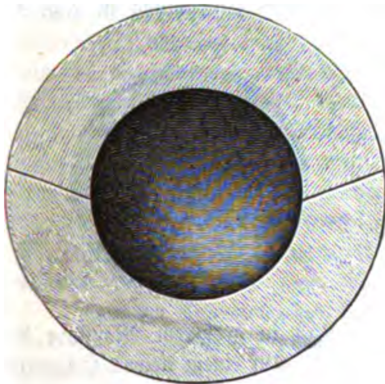
In manchen Fällen zieht man es vor, den Thurm nicht ganz bis oben hin zu füllen, wenn nämlich die Gase dadurch zu sehr abgekühlt werden; es könnte sich dann sogar ein Theil des unten entbundenen Wasserdampfes oben wieder condensiren und somit der Concentration geschadet werden. Die Temperatur der abziehenden Gase darf keinesfalls unter 50° sein, und manche Fabrikanten ziehen 60 bis 75° vor. Wenn man aber eine zu große Abkühlung durch Leerlassen des oberen Theiles des Thurmes vermeiden muß, so kann man überhaupt diesen oberen Theil ganz fortlassen und den Thurm um so viel niedriger machen. In der That ziehen manche Fabrikanten in England niedrigere Thürme, von 5,5 bis 6 m Höhe, den höheren vor. Dies wird natürlich davon abhängen müssen, wie heiß die Gase in den Thurm gelangen, also was für Erze man brennt, ob man Staubkammern anlegen muß, wie weit der Weg von den Pyritöfen zum Thurme ist x. Nach allen darüber gesammelten Notizen scheint die richtige Höhe eines Gloverthurmes unter gewöhnlichen Umständen 8 bis 9 m zu sein. In einer Fabrik, wo zwei Gloverthürme vorhanden sind, einer von 7,2 und ein anderer von 10,8 m Höhe, fand man, daß der höhere nicht mehr Arbeit als der niedrigere that, so daß die Kosten der Extrahöhe weggeworfen sind.

Das Gas tritt durch das 0,75 cm im Lichten weite Gußeisenrohr *r* (Fig. 243) ein und durch das 0,675 m weite Bleirohr *u* aus. Ueber letzteres ist weiter nichts zu sagen, als daß in seinem Boden sich eine kleine Leiste u_1 befindet, welche die hineinspritzende Säure zwingt, in den Thurm zurückzufließen; auch läßt man das Rohr gern ein wenig gegen die Kammer zu ansteigen. Dagegen ist die Befestigung des Eintrittsrohres *r* (welches ein wenig Fall nach dem Thurme zu haben soll) in der Bleiwand keine so ganz einfache Sache, und bot anfangs große Schwierigkeiten dar. Das Rohr *r* ist wohl meist von Gußeisen und hat, ausgenommen im Falle sehr armer Erze, also in der großen Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken, eine Temperatur von wenigstens 300° C. Das Blei des Thurmes, da, wo es das Eisenrohr berührte, war daher sehr schnellem Verderben ausgesetzt und dazwischen gebrachte Kitte halfen nicht viel; in den meisten Fabriken ließ man etwas Gas aus dieser Fuge entweichen, und sie war sehr häufigen Reparaturen ausgesetzt. Die in Fig. 243 und 244 angegebene Einrichtung jedoch hat alle diese Unannehmlichkeiten beseitigt. Das Rohr *r* steht nämlich gar nicht in Berührung mit dem Thurmblei, sondern mit einem Gußstück *v*. Dieses letztere ist ein Ring mit zwei senkrecht zur Ringfläche stehenden Flanschen; die Metallstärke ist 25 mm, der lichte Zwischenraum zwischen den Flanschen des Ringes 0,10 m, seine ganze Höhe (mit den Flanschen) 0,20 m, sein äußerer Durchmesser 1,15 m, der innere (lichte) Durchmesser des Ringes 0,85 m; es bleibt also, da das Rohr *r* außen 0,80 m hat (inwendig 0,74 m), noch eine Kittfuge von 25 mm ringsherum frei, welche mit irgend welchem sehr harten Kitt, z. B. dem gewöhn-

lichen Rostkitt, ausgefüllt werden kann, und man kann den Kitt beliebig fest einstemmen, was zwischen Eisen und Blei nicht der Fall wäre. Der Bleimantel des Thurmes ist an der betreffenden Stelle mit einem kreisförmigen Loche versehen und daran ein aufrechter Blei-Flansch gelöthet, welcher auf den äußeren Theil des Ringes *v* paßt; zwischen das Eisen und das Blei kommt hier gewöhnlicher Theerkitt, und ein eiserner, mit Schrauben zusammengepreßter Reif hält Blei, Kitt und Eisen dicht zusammen. Da der äußere Theil von *v* durch die in dem Hohlraume des Ringes circulirende Luft abgekühlt ist, so kann sich ihm nur ein kleiner Theil der Hitze mittheilen, welche der innere Theil desselben Ringes, immer noch abgeschwächt durch die schlechter leitende Kittschicht, von dem Rohre *r* empfängt, und es ist also gar keine Schwierigkeit vorhanden, das Blei auf dem Eisen zu dichten.

In der Fabrik zu Außig ist die Schwierigkeit der Dichtung dadurch vermieden, daß an das eiserne Gasleitungsrohr sich unmittelbar vor dem Gloverthurme ein solches aus Gasretorten-Chamottemasse mit Flanschenverbindung anschließt, welches in das Innere des Thurmes hineinragt; das Thurmblei ist dann einfach durch einen angelötheten Bleiring, der das Thonrohr umfaßt, mit Theerthonkitt zwischen beiden, angeschlossen; durch einen eisernen Reif mit Schraubenverbindung wird das Blei mit dem zwischenliegenden Kitt auf das Thonrohr gepreßt, und eine vollkommene Dichtung hergestellt. Bei der geringeren Wärmeleitung und der großen Wandstärke des Thonrohres gegenüber dem Gußeisen hält diese Dichtung auch ohne die oben beschriebene Luftkühlung.

Fig. 251.



Eine sehr gute Vorrichtung findet sich in Griesheim. Dort ist das von den Pyritöfen kommende Eisenrohr an seinem Ende so sehr erweitert, daß es das aus dem Thurme herausragende Ende eines aus Ziegeln angefertigten kreisrunden Canales umfaßt. Das Blei des Thurmes setzt sich in ein diesen Röhrencanal umfassendes Rohr fort, welches mit dem erweiterten Ende des Gußrohres durch Flanschenverbindung vereinigt ist, mit Asbestdichtung.

An manchen Orten verwendet man Röhren aus Volvic-Lava, in der in Fig. 251 gezeigten Weise aus zwei Hälften gefertigt; diese erfordern keine besondere Vorrichtung zum Schutze des Bleies bei der Verbindung.

Endlich ist noch in Fig. 243 die Ablaufschnauze (Lippe) *w* zu bemerken, wo das dicke Blei des Aufstandes des Bodens umgebörtelt ist, damit die Säure hier beständig ablaufen könne, und zwar in eine, hier nicht gezeichnete Bleirinne. Diese Stelle, über welche continuirlich heiße Säure läuft, und welche sich nicht mit einer schützenden Schicht von Bleisulfat belegen kann, ist erfahrungsgemäß schneller Abnutzung ausgesetzt, und da eine Reparatur der Lippe beim Gange des Thurmes

so gut wie unmöglich ist, so darf man nicht vernachlässigen, eine falsche Lippe einzulegen, bestehend aus einem Bleilappen, welche dicht auf die wahre Lippe aufgeschlagen wird; die Säure fließt jetzt über die falsche Lippe, und wenn diese abgenutzt ist, kann sie in wenigen Minuten durch eine neue ersetzt werden.

Man kann auch statt der „Lippe“ einfach ein Bleirohr von etwa 30 mm etwas unterhalb des Randes des Ueberstandes anlöthen, welches zum Abfluß der Säure dient; doch verlangt dies ungemein sorgfältige und starke Arbeit des Bleilöthens, um nicht öfteren, mit einem Stillstande des Thurmes verknüpften Reparaturen ausgesetzt zu sein. In Stolberg, wo überhaupt der Gloverthurm gar kein „Schiff“ hat, sondern der Boden an die Seiten angelöthet ist, sind zwei Abflußröhren vorhanden, damit das eine fungiren kann, wenn sich das andere verstopft u. dergl.

Als Säurevertheiler wurden früher fast überall Reactionsräder angewendet; man kann dieselben aus Glas machen, wie es auf Fig. 217, S. 464 abgebildet ist; in England machte man sie aber gewöhnlich fast ganz aus Blei, und ist diese Einrichtung in Fig. 252

Fig. 252.

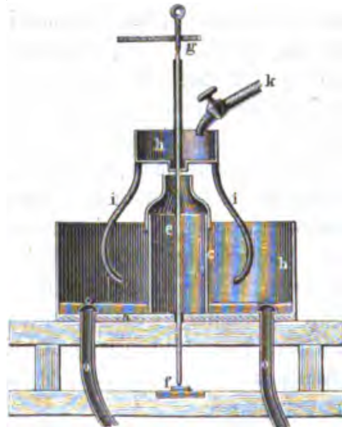
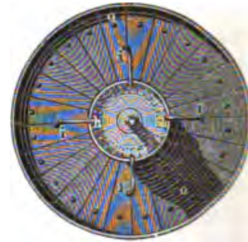


Fig. 253.



und 253 in größerem Maßstabe dargestellt. Auf einem kleinen Holzgerüste liegt eine Gußeisenscheibe *a*, welche im Centrum und an 24 Stellen nicht weit vom Umfange durchbohrt ist. Sie dient als Träger für einen Bleicylinder *b* von 0,75 m Weite und 0,30 m Höhe, dessen Boden durch 37 mm hohe Leisten in 24 Fächer getheilt ist; in jedem derselben ist ein Loch, entsprechend denen der Gußeisenscheibe, und ein angelöthetes 22 mm weites Bleirohr *o o* führt von da auf die Thurmdecke, wo die Röhren in an die Decke angelöthete, weitere Stutzen lose eingesteckt und mit Theerkitt verschmiert sind. Aus den Figuren 243 u. 246 ist die Art der Vertheilung der Röhren ersichtlich. In der Mitte des Cylinders *b* (Fig. 252) ist ein engerer Cylinder *c* (0,175 m weit) angelöthet, welcher oben mit einer lose darauf sitzenden, oben sich zusammenziehenden Kappe bedeckt ist. Alle diese Theile sind fest. Die beweglichen Theile bestehen zunächst aus einer eisernen Spindel *e*; dieselbe geht durch die Gußscheibe *a* durch und rotirt unterhalb derselben mit ihrer verstählten Spitze auf einem dicken Glasstücke *f*, oben wird sie durch die Eisenspitze *g* gehalten, welche in einen eisernen Träger eingeschraubt ist; durch Anziehen oder Nachlassen der Schraube kann man die

Spindel *e* fester oder loser stellen. Der obere Theil von *e* ist von einem dünnen Bleirohre umgeben, und an dieser Stelle ist die Schale *h* aus dünnem Blei angelöthet, von welcher die vier Röhrchen *i i* in der auf beiden Figuren gezeichneten Biegung herabgehen, so daß, wenn aus dem Rohre *k* Säure einfließt, dieselbe beim Ausflusse aus *i i* durch den Rückstoß die Spindel *e* mit den daran fest angebrachten Theilen in Rotation versetzt. Es münden übrigens beide Säuren (Nitrose und Kammersäure) in die Schale *h*. Der nöthige Gasverschluß wird dadurch hervorgebracht, daß man die Mündungen der Abzugsröhren *o o* mit einem Bleischälchen lose überdeckt, oder auf verschiedene andere Weise. Genau derselbe Apparat wurde in den englischen Fabriken auch für den Gay-Lussacthurm gebraucht.

Ein viel sorgfältiger construirtes Reactionsrad ist nach Mittheilungen von Herrn Schaffner in der 1. Aufl. d. W., S. 410 und 411 abgebildet und erläutert. Es sei ferner auf die in Griesheim angewendete Construction verwiesen (S. 484), im Uebrigen aber bemerkt, daß Reactionsräder aller Art durch die S. 477 beschriebene Vertheilungsvorrichtung überflüssig werden, welche selbstredend für Gloverthürme genau ebenso wie für Gay-Lussacthürme, Salzsäurethürme u. s. w. tauglich ist. Es sollten übrigens ebenso viele Vertheilungsröhren als für den Gay-Lussacthurm, also mindestens 10 auf den Quadratmeter der Thurmdecke vorhanden sein.

Die Regulirung der Säurespeisung geschieht für den Gloverthurm entweder ganz von der Hand, oder nur mittelst des Fig. 216, S. 483 gezeigten Apparates. Vorrichtungen für unbedingt gleichmäßigen Zufluß wären hier nicht am Ort, da die Verhältnisse zwischen Nitrose und Kammersäure variiren und je nach dem Concentrations- und Denitrirungszustande der unten ablaufenden Säure abgeändert werden müssen.

Nach den oben angegebenen Dimensionen sieht man, daß der Cubikinhalt des Gloverthurmes, innerhalb des Bleies gemessen, also ganz ohne Berücksichtigung der Auskleidung des Raumes unter dem Gewölbe rc., bei einem täglichen Verbrauche von 9100 kg Pyrit von 48 Proc. Schwefel = 4368 kg Schwefel, sich auf 2,7 × 2,7 × 9 m, also auf 65,61 cbm beläuft. Dies macht für je 1000 kg täglich verbranntem Schwefel fast genau 15 cbm Inhalt des Thurmes, und diese Zahl darf man als maßgebend gelten lassen, da gerade dasselbe Verhältniß von einigen der größten englischen Fabriken gewählt wird. In den Fabriken der Gesellschaft von St. Gobain nimmt der wirkliche Arbeitsraum, d. h. der von der Füllung eingenommene Raum der Gloverthürme 2 bis 4,5 cbm pro Ton Pyrit ein, also etwa 4 bis 9 cbm pro Ton Schwefel; da der Arbeitsraum ungefähr die Hälfte des Gesammtraumes innerhalb des Bleies beträgt, so kommt der höhere Betrag der St. Gobain-Fabriken dem oben als maßgebend angeführten sehr nahe.

Ein von Bode erbauter Gloverthurm ist von diesem in seiner Preisschrift S. 60 ff. (auch in Dingl. polyt. Journ. 223, 623) ausführlich beschrieben und abgebildet worden; da er aber im Principe durchaus keine Abweichungen von dem oben abgebildeten zeigt, so seien nur solche Detailangaben daraus angeführt, welche von dem obigen wesentlich abweichen. Die Dimensionen des

Thurmes sind 2,30 × 2,30 × 7,60 m. Er ist mit Topfscherben, und nur ganz oben mit etwas Koks gefüllt. Zur Auskleidung sind hart gebrannte, gewöhnliche Preßziegel von Schlickmann in Herdecke bei Hagen genommen, von denen es durch Erfahrung feststand, daß sie gegen Säure und saure Dämpfe sehr widerstandsfähig sind. Für die Säuren sind 16 Einläufe mit zwei Reactionsrädern vorhanden. Bode beschreibt daselbst auch ein schwimmendes Reactionsrad für ganz geringe Druckhöhen, ähnlich dem S. 484 gezeigten.

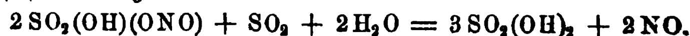
Ferner beschreibt Bode eine Einrichtung, um die Nitrose und Kammersäure, welche in den beiden Reactionsrädern gesondert aufgegeben werden, sich unmittelbar bei ihrem Eintritt in den Thurm mischen zu lassen; es treten neben einander je zwei Zweigröhren in Wasserverschlüsse, und diese münden innerhalb des Thurmes in ein gemeinschaftliches, nach unten gebogenes Rohr, welches an der niedrigsten Stelle der Biegung ein Ausflußloch hat. Solche Vorsichtsmaßregeln sind in den meisten Fällen ganz unnöthig, und man läßt eben die beiden Säuren sich schon oben frei mischen (S. 538).

Statt ein Balkengerüst anzuwenden, wird öfters, und sehr zweckentsprechend, ein Gerüst von Gußeisen oder selbst von Schmiedeeisen angewendet.

In den meisten Fabriken werden ganz richtigerweise die Gay-Lussac- und Gloverthürme neben einander gestellt, so daß ihre Decken von einer gemeinschaftlichen Treppe aus zugänglich, manchmal sogar in einer Ebene gelegen sind. Im letzteren Falle müssen die ja viel niedrigeren Gloverthürme ein entsprechend höheres Fundament als die Gay-Lussacthürme haben. Selbstverständlich wird durch eine solche Einrichtung die Aufsicht über den Betrieb, die Speisung der Thürme u. s. w. außerordentlich vereinfacht. Da die Stellung der Gloverthürme zwischen den Pyritöfen und der ersten Kammer eine gegebene ist, so wird der Gay-Lussacthurm sehr weit von der letzten Kammer zu stehen kommen; aber dies ist um so besser, da die Gase in dem langen Verbindungsrohre besser gekühlt und getrocknet werden. Es ist auch ein Vortheil, wenn die Nitrose nicht sehr weit laufen muß, da sie zuweilen Gas (NO) enthält, welches ihren freien Lauf beeinträchtigt. Da ein solch langes Verbindungsrohr die Reibung des Gasstromes vermehrt, so macht es gewöhnlich einen Schornsteinzug für die Kammern nöthig, welcher auch sonst aus anderen Gründen erwünscht ist (S. 389).

Arbeit mit dem Gloverthurme.

Der Gloverthurm kann zwar auch in der Art fungiren, daß man in ihm nur die Nitrose selbst hinunterlaufen läßt; alsdann entzieht er aber derselben nicht alle Stickstoffverbindungen, sondern nur den größten Theil (bis auf etwa 0,2 Proc. N_2O_3) und concentrirt sie zugleich wieder auf 62° B. (75° D.). Man kann dann diese Säure wieder von Neuem im Gay-Lussacthurme zur Absorption benutzen, und also einen Kreislauf derselben Säure zwischen den beiden Thürmen herstellen, wobei immer mehr Säure gebildet wird, da im Gloverthurme selbst durch die Wirkung der schwefligen Säure auf die Nitrose, neben Stickoxyd, freie Schwefelsäure neu gebildet wird:



$$2\,SO_2(OH)(ONO) + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_2(OH)_2 + 2\,NO.$$

Für gewöhnlich aber wird der Gloverthurm nicht in der eben erwähnten Art nur mit Nitrose gespeist; dies findet meist nur bei zeitweiligen Störungen oder aber da statt, wo die Gloversäure als zu unrein nicht zum Gebrauche kommen soll (s. u.), und der Apparat ist meist darauf eingerichtet, mit Nitrose resp. frischer Salpetersäure und Kammersäure zugleich versorgt zu werden, wobei dann nicht allein, wegen der größeren anfänglichen Verdünnung, die Denitrirung ganz vollständig vor sich geht, sondern auch, als angenehme Nebenwirkung, sämmtliche Kammersäure von 53° auf 62° B. (75° D.) concentrirt, und zugleich des unbedeutenden Salpetergehaltes, den sie meist besitzt, beraubt wird. Wenn man die Säure in den Kammern nicht, wie meist in England üblich, 53 bis 55° B. (= 58 bis $61^1/_2$° D.), sondern nur 50° B. (53° D.) stark werden läßt, so kann man sie trotzdem sämmtlich ohne alle Schwierigkeit auf 60° B. (71° D.) im Gloverthurme bringen, selbst wenn die Röstgase von Feinkies aus Etagenöfen genommen und durch Flugstaubkammern mithin etwas abgekühlt sind, vorausgesetzt, daß der Thurm dicht bei den Oefen steht. Dies geschieht z. B. in Außig. Daß die Denitrirung durch schweflige Säure in Folge der Verdünnung eine bessere wird, ist nach den oben ausführlich besprochenen Arbeiten von R. Weber, Cl. Winkler und den meinigen (S. 137 ff.) so selbstverständlich, daß hier nur auf dieselben verwiesen zu werden braucht.

Wo die Säure der ersten Kammer sehr stark gehalten wird (S. 417), wird die Säure im Gloverthurme natürlich noch viel stärker werden; sie würde dann unvollständig denitrirt werden und auch das Blei des Thurmes angreifen, weshalb man in diesem Falle etwas Wasser mit herunterlaufen läßt.

Man regulirt den Strom der Nitrose und denjenigen der Kammersäure ganz und gar nach dem Grade der Denitrirung und der Concentration, welche die unten am Gloverthurme ablaufende Säure zeigt. Je mehr Kammersäure man durchlaufen läßt, also je verdünnter man arbeitet, um so leichter wird die völlige Denitrirung sein; je weniger Kammersäure man nimmt, um so concentrirter wird die Säure unten ankommen. Es hat aber gar keine Schwierigkeit, beides zu erreichen, d. h. unten eine ganz denitrirte und dabei auf 62° B. (75° D.) concentrirte Säure zu erhalten, wenn man mit reichen Röstgasen arbeitet, und wenn man die Gase aus dem Kiesofen möglichst warm anwendet, bis 300° und darüber, indem man den Thurm nahe an denselben aufstellt. Bei armen Erzen, oder bei Feinkiesbrennern mit großen Flugstaubkammern wird man zwar auch noch vollständig denitriren, dann aber nicht so weit concentriren können.

Wenn man annimmt, daß eine der täglichen Production an Säure gleiche Menge im Gay-Lussacthurme zur Absorption verwendet wird, so wird man natürlich gerade dieselbe Menge von SO_4H_2 in Form von Kammersäure täglich durch den Gloverthurm zusammen mit der Nitrose laufen lassen können, also dem Volumen und Gewichte nach etwas mehr von der Kammersäure, welche ja verdünnter ist. Wenn man die Kammersäure im Durchschnitt = 55° B. oder 1,615 specif. Gew. (= 70 Proc. SO_4H_2) nimmt, wie das in England gewöhnlich ist (dies schadet um so weniger, als der bei größerer Concentration der Kammersäure ihr leicht beiwohnende Salpetergehalt im Gloverthurme entfernt und zu Nutze gemacht wird), so entsprechen 117 Gew.-Thle. derselben 100 Gew.-Thln.

Säure von 62° B. = 1,753 specif. Gew. = 81,7 Proc. SO_4H_2, oder 100 Vol. der letzteren entsprechen 128 Vol. der 55° Säure, und in diesem Verhältniß würde also der Strom der beiden Säuren sich mischen. Das Resultat würde ein oben in den Gloverthurm eintretendes Säuregemisch vom specif. Gew. 1,679 oder 58° B. sein, in welchem eben, namentlich in der Wärme, schweflige Säure schon vollständige Zersetzung der aufgelösten Nitrosylschwefelsäure bewirken kann. Wenn man weniger Gay-Lussacsäure, als oben angenommen, verwendet hat, so wird das Säuregemisch, welches in den Gloverthurm eintritt, geringeres specifisches Gewicht als 58° B. zeigen und sich um so leichter denitriren.

In der ersten Zeit, als man mit dem Gloverthurme arbeitete, glaubte man die beiden Säuren sich erst innerhalb des Thurmes mischen lassen zu dürfen, weil sie bei der Mischung schon Stickoxyd ausgäben. Auf diesem Principe beruhen auch noch der in der ersten Veröffentlichung des Verfassers über den Gloverthurm angegebene Mischapparat bei Luftausschluß (Dingl. polyt. Journ. **201**, 348), sowie die öfters dazu angewendeten Reactionsräder mit doppeltem Ausguß und gesonderten Vertheilungskammern und Röhren. Es geht aber aus obiger Berechnung hervor, daß das Gemisch beider Säuren zu gleichen Theilen, wenn man mit Kammersäure von 55° arbeitet und die tägliche Production von Säure einmal durch den Gay-Lussacthurm gehen läßt, 58° B. stark wird; in Säure von dieser Stärke ist aber die Nitrosylschwefelsäure noch vollkommen beständig, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, und man kann, wie dies auch seit Jahren geschieht, ohne alle Gefahr eines Entweichens von Salpetergas die beiden Säuren sich schon außerhalb des Gloverthurmes mischen lassen, was zur Vereinfachung des Vertheilungsapparates wesentlich beiträgt. Selbst wenn nur die Hälfte der täglichen Gesammtproduction als Absorptionssäure gebraucht wird, so kommt das Gemisch von dieser mit sämmtlicher Kammersäure immer nur auf 1,656 specif. Gew. oder 57° B., eine ebenfalls noch ungefährliche Stärke. Sollte man jedoch etwa unter den hierfür ungünstigsten Verhältnissen arbeiten, so würde freilich die Vermischung außerhalb des Thurmes nicht zulässig sein. Zum Beispiel wenn die Kammersäure nur 50° B. = 1,53 specif. Gew. hat, so entsprechen 131 Gew.-Thle. davon 100 Gew.-Thln. 62° Säure, und wenn von letzterer nur das halbe Aequivalent im Gay-Lussacthurme verwendet wird, also auf 262 Gew.-Thle. der Kammersäure 100 Gew.-Thle. 62° Säure, so kommt die Dichtigkeit der Mischung auf 1,591 oder nicht ganz 54° B., bei welcher Stärke das Entweichen von Stickoxyd aus einer an Nitrosylschwefelsäure ziemlich reichen Lösung schon anfängt. Der angenommene Fall ist aber ein gewiß nur selten vorkommender; in allen gewöhnlichen Fällen kann die Mischung der Säuren unbedenklich außen stattfinden.

Uebrigens ist bei obiger Betrachtung der größere oder geringere Sättigungsgrad der Nitrose mit Salpeterverbindungen noch nicht in Betracht gezogen; je weniger Säure man verhältnißmäßig im Gay-Lussacthurme braucht, desto mehr wird sie mit Salpeterverbindungen gesättigt sein, und man wird dann freilich um so eher ein Entbinden von Gas beim Vermischen der Nitrose mit Kammersäure befürchten müssen.

Die Temperatur der aus dem Gloverthurm abfließenden Säure ist in der Regel 120 bis 130° C. Bei sehr intensivem Betriebe kann sie auf 140

und bisweilen sogar auf 150° steigen; man hat daraus in den wenigen Fabriken, wo dies der Fall ist, keinen Nachtheil erwachsen sehen; doch wurde mir in einer Fabrik gesagt, man verbrauche immer etwas mehr Salpeter, so oft die abfließende Säure über 138° warm sei. Jedenfalls reichten die vorhandenen Beobachtungen nicht aus, um dieses Resultat, mit Elimination aller störenden Umstände, als sicher feststellen zu können. Das oben aus dem Thurme entweichende Gas hat 50 bis 80° C.; es soll wo möglich nicht über 60° haben und ist dann eine Abkühlung der in die Bleikammer führenden Leitungsröhre ganz überflüssig.

Der von Bode beschriebene Gloverthurm diente für eine Batterie von Graupenkiesöfen, zwischen welchen und dem Thurme eine geräumige Flugstaubkammer angelegt war. Die Gase erreichten daher den Thurm mit nur 152 bis 180° C., und die Temperatur derselben am Ausgange war zwischen 30 und 40°. Die ablaufende heiße Säure zeigte 96 bis 110°. Als dieser Thurm nur zum Concentriren von Kammersäure gebraucht wurde, verdampfte er täglich 610 kg Wasser und producirte 2380 kg Säure von 60° B. = 71° D. aus Kammersäure von 51° B. (54,5° D.). Dieses entspricht einer Kohlenersparniß für Wasserdampf, welchen man weniger zu erzeugen brauchte, von 75 kg per Tag. Als der Thurm zugleich zum Concentriren und Denitriren gebraucht wurde, lieferte er im Durchschnitt täglich 2030 kg Säure von 60° B. (71° D.) und verdampfte 450 kg Wasser (aus Kammersäure von 51° B. = 54° D.); die Denitrirung war dabei ganz vollständig. Die Röstgase hatten dabei 7½ Proc. schweflige Säure. Natürlich sind obige Resultate sehr viel ungünstiger, als bei der gewöhnlichen Eintrittstemperatur von 300° (bis 400°). Uebrigens steigt auch im letzteren Falle die Temperatur der Austrittsgase nicht über 50 oder 60°. Ein solcher heißerer Thurm von 8,28 qm Querschnitt verdampfte nach Vorster (Dingl. polyt. Journ. **223**, 411) in 24 Stunden 1400 kg Wasser; ein anderer von 4,55 qm Querschnitt 1048 kg Wasser, bei Röstgasen mit 8 Vol.-Proc. schwefliger Säure.

Nach Wunderlich (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1, 74) scheinen die Gloverthürme nicht mehr mit Vortheil anwendbar, wenn die Temperatur der Röstgase bei ihrem Eintritt in den Apparat unter 200° C. herabsinkt. Dasselbe Urtheil, und zwar auf Grund derselben (zu Oker gemachten) Erfahrungen, wird von Bräuning (a. a. O., S. 140) abgegeben. Nach ihm setzt man zu Oker in jedem Gloverthurme (von 5,25 m Höhe und quadratischem Querschnitt von 1,75 m Seite) in 24 Stunden 6250 kg Säure von 60° B. durch, aber nur bei Bearbeitung von Kiesen oder „ordinären" Kupfererzen; bei bleiischen Erzen sinkt die Eingangstemperatur der Gase auf 230° und das Durchsetzquantum auf 3 Tons Säure von 60° B. (71° D.).

Ich muß aber trotzdem annehmen, daß eine so hohe Eintrittstemperatur für die Denitrirungsarbeit im Gloverthurme durchaus nicht nöthig ist. Ich habe an verschiedenen Orten solche Thürme getroffen, denen die Concentrationsarbeit durch auf den Gascanal und die Staubkammern gesetzte Pfannen so gut wie ganz abgenommen war, selbstverständlich unter ganz bedeutender Temperaturerniedrigung der Gase, ohne daß die Denitrirung darunter gelitten hätte. In einem speciellen, schon oben S. 532 erwähnten Falle, wo Gase mit nur 90° C. in ein ganz kleines

„Plattenthürmchen“ eintraten, aus dem sie mit 60° C. austreten, wurde auf dem kurzen Wege von etwa 1 m vier Fünftel der ganzen Denitrirungsarbeit ausgeführt. In diesem Falle kam es gerade darauf an, bei möglichst niedriger Temperatur zu denitriren, weil das aus Gasreinigungsmasse stammende Röstgas erhebliche Mengen von Ammoniak enthielt, welches bei höherer Temperatur auf die Stickstoffoxyde wirken und sich mit diesen zusammen unter Entwickelung von elementarem Stickstoff zersetzen würde.

In dem Rapport du Jury International (Paris 1891), S. 51 findet sich die Angabe, daß in einer der der Gesellschaft St. Gobain gehörenden Fabriken man sich durch Entnahme von Gas- und Säureproben in verschiedenen Höhen des Gloverthurmes davon überzeugt habe, daß die Denitrification der Nitrose fast augenblicklich von statten gehe und 1 m unterhalb des Gasabzugsrohres schon ebenso weit fortgeschritten sei, wie es überhaupt möglich ist. Man wird denn doch diese Beobachtung keineswegs verallgemeinern dürfen; sie kann nur unter ähnlichen, wie den dort vorhandenen Umständen, vielleicht bei großer Verdünnung mit Kammersäure und heißen Gasen, richtig sein. Wenn auch, wie fast immer in analogen Fällen, die Hauptarbeit der Denitrirung gleich in den obersten Schichten des Thurmes vor sich geht, so zeigt doch die sonstige allgemeine Erfahrung, daß auch da, wo der Gloverthurm gar nicht auf Concentration, sondern nur auf Denitrirung beansprucht wird, man zu vollständiger Verrichtung letzterer Arbeit eine Tiefe von mehreren Metern braucht.

Als bei Bode's Gloverthurme der Procentgehalt der Röstgase durch einen Unfall längere Zeit auf nur sechs bis fünf Volumprocente schwefliger Säure gesunken war, ergab sich noch vollkommene Denitrirung und immer noch eine Verdampfung von 370 kg Wasser täglich = 1700 kg Säure von 60° B. (71° D.). Bode berechnet daraus, daß selbst für Röstung der ärmsten überhaupt in Betracht kommenden Erze der Gloverthurm noch immer ein nützlicher Apparat ist.

Hasenclever berichtet (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 506), daß der Gloverthurm sich in Combination mit seinen Plattenöfen gut bewährt habe; dasselbe habe ich in Verbindung mit den sogenannten Malétra'schen Etagenöfen in einer ganzen Anzahl von Fabriken gefunden, wobei natürlich Staubkammern vorhanden sein müssen.

In den Fabriken, welche Schwefelsäure aus Rohschwefel machen, findet man den Gloverthurm nicht so allgemein, wie in den mit Pyrit arbeitenden. Der Grund dafür kann nicht ungenügende Hitze der Gase sein, wie die Praxis mehrerer großer Fabriken erweist, in denen Gloverthürme mit Schwefelöfen ausgezeichnet zusammen arbeiten und alle sonst bei Schwefelkies gefundenen Vortheile ergeben. Zuweilen behauptet man, daß der höhere Werth der aus Rohschwefel bereiteten gegenüber der Pyritsäure durch das aus dem Gloverthurme aufgenommene Eisen beeinträchtigt werde; aber dies kann nur bei ungeeignetem Füllungsstoffe geschehen und kann ganz vermieden werden, wenn man die Arbeit des Thurmes auf Denitrirung beschränkt und die Verkaufssäure direct aus den Kammern oder aus Bleipfannen über den Oefen entnimmt (vergl. 11. Capitel). Der wirkliche Grund für die häufig vorkommende Vernachlässigung des Gloverthurmes in mit Roh-

schwefel arbeitenden Fabriken ist der, daß viele dieser Fabriken klein und billig angelegt sind und mit geringer Sachkenntniß betrieben werden, und daß man dort lieber Salpeter und Schwefelsäure verliert, als sich mit Gloverthürmen abzumühen.

In einigen größeren amerikanischen Fabriken, welche nur sicilianischen Rohschwefel brennen, fand ich i. J. 1890 Gloverthürme in durchaus zufriedenstellender Weise arbeitend, wobei die Verkaufssäure durch die Hitze der Röstgase von 50 auf 60° B. (von 53 auf 71° D.) concentrirt wurde, ehe die Gase in den Thurm eintreten; die Gloversäure wurde nur für den Gay-Lussacthurm benutzt, war aber ganz hinreichend nach Menge und Stärke (62° B. = 75° D.) und noch 126 bis 130° C. warm.

In größeren Fabriken, welche mehrere Gloverthürme besitzen, ist häufig die Einrichtung getroffen, daß sie auf verschiedene Arten benutzt werden, nämlich theils zur Darstellung von Säure für die Speisung der Gay-Lussacthürme, theils für Säure zur Sulfatfabrikation u. s. w. Die für den Gay-Lussac bestimmte Säure sollte so concentrirt als möglich und braucht nicht vollständig denitrirt zu sein; man bewirkt dies, indem man nur wenig Kammersäure zugleich mit der Nitrose einlaufen läßt. Auf diesem Wege geht eine große Menge Säure immer nur von einem Thurme zum anderen und zurück; aber da der Gloverthurm viel frische Säure macht, so muß ein Theil derselben jedenfalls anderweitig verwerthet werden. Die Säure zur Sulfatfabrikation, zum Verkauf u. s. w. soll dagegen vollständig denitrirt sein, braucht aber nicht zu stark zu sein, und wird zu diesem Zwecke viel Kammersäure mit der Nitrose durch den Thurm geschickt.

Andere Functionen des Gloverthurmes.

Wir haben schon früher (S. 522) die verschiedenen Functionen, welche der Gloverthurm ausübt, kennen gelernt. Der Zweck, zu dem er ursprünglich construirt wurde, die Denitrirung der Nitrose, also die Wiedergewinnung des „Salpeters“ aus dieser und die Zurückerstattung desselben an die Kammern, wird, wie wir im Obigen gesehen haben, durch diesen Apparat in vollkommenster Weise und ohne irgend welche Mühe zu verursachen, erreicht. Man kann den Thurm leicht in der Art führen, daß die Bodensäure sogar einen kleinen Ueberschuß von SO_2 enthält (was übrigens mit einem geringen Rückhalt an N_2O_3 vereinbar ist); auch ist dafür keine sehr hohe Temperatur erforderlich, besonders wenn die Nitrose mit Kammersäure verdünnt ist (vergl. S. 540). In manchen Fabriken wird in der That die Hitze der Pyrit- oder Schwefelöfen vorher zur Concentration von Schwefelsäure benutzt und die Gase gehen erst dann in den Thurm, um dort die Denitrirungsarbeit zu verrichten, zugleich mit noch etwas weiterer Concentration der Säure, worauf sie gehörig abgekühlt in die Kammern eintreten. Dieses Verfahren empfiehlt sich ganz besonders für Fabriken, wo viel Säure verkauft oder bis auf 66° B. = 84° D. concentrirt wird, für welchen Zweck die Gloverthurmsäure zu unrein ist (s. u.). Dieser Fall tritt ferner bei stark arsenhaltigen Erzen ein, wo die Röstgase behufs Entfernung der großen

Menge von Flugstaub sehr lange Canäle zu durchstreichen haben und sich dabei zu stark abkühlen (S. 274 und 432).

Daß die Furcht vor einem Verluste an Salpeter im Gloverthurme durch Reduction zu Stickoxydul oder Stickstoff vollständig unbegründet ist, ist früher nachgewiesen worden (S. 519). Weit weniger Salpeter wird jetzt in der Schwefelsäurefabrikation verbraucht, als vor Einführung der Gloverthürme, und der Unterschied ist in den meisten Fällen ein so starker gewesen, daß man an der Thatsache gar nicht zweifeln kann.

Die zweite Hauptfunction des Gloverthurms ist die der Concentration von Kammersäure, und diese ist innig verknüpft mit zwei weiteren Functionen: der Abkühlung der Gase und der Lieferung eines Theiles des zum Kammerbetriebe erforderlichen Wasserdampfes. Die concentrirende Wirkung des Gloverthurmes ist zuerst von Vorster studirt worden (Dingl. polyt. Journ. **213**, 413); aber seine Schlüsse können nicht angenommen werden, da er das in dem Röstgase enthaltene Schwefeltrioxyd und die in dem Thurme selbst gebildete Schwefelsäure völlig außer Acht läßt. Diese beiden Quellen sind in der von Scheurer-Kestner angestellten Untersuchung (Bull. Soc. Chim. **44**, 98) berücksichtigt worden. Aus seinen Analysen von Pyritofengasen erhellte es, daß diese bis zu 9 Proc., im Durchschnitt aber 3,5 Proc. des Schwefels als SO_3 enthielten. Da schon in der Verbrennungsluft und dem Pyrit genügend Feuchtigkeit zur Hydratirung dieses SO_3 vorhanden ist, so wird es sicher im Gloverthurme zurückgehalten. Er zeigt auch den Irrthum in Vorster's Berechnungen, aus denen Letzterer folgerte, daß in dem Thurme sehr wenig Säure neu gebildet wird, und er setzt dem nicht nur die praktische Erfahrung entgegen, wonach die Einrichtung eines Gloverthurmes 10 bis 20 Proc. an Kammerraum erspart, sondern auch einige mit einem wirklichen Gloverthurme in Thann im Großen durchgeführte Specialversuche, wobei einige Wochen lang der Ueberschuß der Säure, welche aus dem Thurme herauskam, über die in denselben hineingehende Säure sorgfältig gemessen wurde. Man fand auf diesem Wege, daß der Gloverthurm 15,7 bis 16,3 Proc. der gesammten in dem System fabricirten Säure machte. Hierzu sollte man noch die im Thurme verflüchtigte oder mechanisch in die Kammern hinübergerissene Säure rechnen, deren Menge nur theilweise durch Messung des im Verbindungsrohre Verdichteten ermittelt werden konnte; der betreffende Betrag von 2 bis $2^1/_2$ Proc. bringt die Wirkung des Thurmes auf 17 bis 19 Proc. von der Gesammtwirkung des Kammersystems. Dieser Schluß wurde durch das Ergebniß längeren Betriebes der Fabrikation vollkommen bestätigt; denn dasselbe Kammersystem, welches früher in 24 Stunden 6 Tons H_2SO_4 gemacht hatte, producirte nach Hinzufügung eines Gloverthurmes 7,28 Tons, also 17,5 Proc. mehr als früher.

Die in dem Gloverthurme wahrgenommene Concentration der Säure ist mithin großentheils nur eine scheinbare; sie ist nicht allein auf die Verflüchtigung von Wasser zurückzuführen, welche allerdings in erheblichem Maßstabe stattfindet, sondern auch auf die Bildung von viel neuer Schwefelsäure, welche sich in der zur Berieselung verwendeten Säure auflöst und deren Stärke erhöht, sowie auch auf die Zurückhaltung von Schwefelsäureanhydrid aus den Röstgasen.

In einem schon mehrfach erwähnten Aufsatze (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1889, p. 275) hat Sorel versucht, die Function eines Gloverthurmes, soweit sie die Neubildung von Schwefelsäure betrifft, durch eingehende Rechnungen zu verfolgen. Wir lassen den größten Theil derselben fort, da er gleich anfangs mehrere erhebliche Rechnungsirrthümer begeht, welche seine Zahlen theilweise um ihren vier- bis fünffachen Betrag abändern. Dies gilt besonders von Sorel's Berechnung, wie vielmal die Salpetergase während ihres Durchganges durch den Thurm in Reaction treten, und von der durch diese Reaction in Anspruch genommenen Zeit; wir werden dies daher durch eine neue Rechnung auf Grundlage der auf S. 429 angeführten Zahlen ersetzen, welche die dem Thurme in einer oder der anderen Form in gut geleiteten Fabriken wirklich zugeführte Menge von Salpeter anzeigen. Wir fanden dort, daß für je 100 Thle. in 24 Stunden verbranntem Schwefel die Kammern das Aequivalent von 10,25 Thln. käuflichen Chilisalpeters empfangen, wovon $^5/_7 = 7,32$ Thle. in Form von Nitrose und $^2/_7 = 2,93$ Thle. in der von frischer Salpetersäure. Diese würden bei Reduction zu Stickoxyd für je 1000 kg verbranntem Schwefel die folgenden Mengen Sauerstoff abgeben:

73,2 kg 96 procentiger Salpeter in Form von Nitrose giebt ab

$$\frac{73,2 \times 8 \times 0,96}{85} = 6,61 \text{ kg Sauerstoff},$$

29,3 kg Salpeter in Form von Salpetersäure giebt

$$\frac{29,3 \times 24 \times 0,96}{85} = 7,94 \text{ kg Sauerstoff},$$

zusammen 14,55 kg Sauerstoff.

Nun oxydiren 16 Thle. Sauerstoff je 32 Thle. Schwefel, welcher in Form von SO_2 in den Thurm eintritt, zu H_2SO_4. Daher würden die obigen 14,55 kg Salpeter-Sauerstoff Schwefelsäure aus 29,1 kg Schwefel erzeugen, wenn dieser Sauerstoff nur einmal wirkte. In Wahrheit werden aber in dem Thurme bis zu 250 von den gesammten 1000 kg Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, allerdings einschließlich des von den Pyritöfen fertig herkommenden SO_3; aber da aus dieser Quelle durchschnittlich nur 3,5 SO_3 auf 100 S kommen (s. o.), so dürfen wir sicher annehmen, daß in dem Thurme wirklich 200 kg als SO_2 vorhandener Schwefel weiter oxydirt werden, daß also $200 - 29,1 = 170,9$ kg Schwefel durch erneuerte Wirkung der Salpetergase oxydirt werden müssen. Wenn wir ferner bedenken, daß die Salpetersäure zu Stickoxyd reducirt wird und daß dieses bei den weiteren Reactionen nur den der salpetrigen Säure entsprechenden Sauerstoff auf SO_2 überträgt, so sehen wir, daß der durch jede einzelne Wirkung der vorhandenen Salpetergase übertragbare Sauerstoff nur $6,61 + 2,21 = 8,82$ kg, gleichwerthig mit der Bildung von Schwefelsäure aus 17,64 kg Schwefel, ausmacht. Demnach müssen im Gloverthurm $\frac{170,9}{17,64}$ oder rund zehn aufeinanderfolgende Sauerstoffüber-

tragungen auf SO_2 nach der ersten Wirkung des eingeführten Salpeters, zusammen also elf, stattgefunden haben.

Wir können auch die für jede solche Uebertragung beanspruchte Zeit berechnen. Der Cubikinhalt eines gewöhnlichen Gloverthurmes innerhalb der Füllung von den Rosten bis zur Decke schwankt von 5 bis höchstens 9,5 cbm für jede in 24 Stunden verbrannte Tonne Schwefel. Nehmen wir, was sehr häufig vorkommt, den Innenraum = 6 cbm pro Ton Schwefel an und ziehen wir davon 50 Proc. für die Füllung mit Kieseln, Ziegeln u. dergl. ab (was aber zu wenig ist); nehmen wir ferner an, daß die Denitrirung in der halben Höhe des Thurmes schon so gut wie beendigt ist (was eine durchaus zulässige Annahme ist), so bekommen wir den Betrag von $\frac{6}{4} = 1{,}5$ cbm als den leeren Raum, in welchen die säurebildenden Reactionen eintreten. Nun beträgt das Volum der durch die Verbrennung von 1000 kg Pyritschwefel bei normalem Betriebe erzeugten Röstgase, wie S. 285 gezeigt worden ist, etwa 8144 cbm, berechnet für 0° und 760 mm. Hiervon müssen wir die durch die Bildung von H_2SO_4 etwa bis zur Mitte der Denitrirungszone verbrauchten Gase abziehen, nämlich $^1/_{10}$ der Gesammt-SO_2 = 70 cbm und die entsprechende Menge Sauerstoff = 35 cbm, was 8039 cbm, oder rund 8000 cbm Gas von 0° und 760 mm Druck übrig läßt. Da die Durchschnittstemperatur der denitrirenden Zone etwa 90° beträgt, so nimmt obige Menge Gas in Wirklichkeit einen Raum von etwa 10 637 cbm oder $\frac{10700}{1{,}5} = 7091$ mal den Raum der activ denitrirenden Zone des Gloverthurmes ein, und mithin beträgt der Aufenthalt der Gase in diesem Raume $\frac{24 \times 60 \times 60}{7091}$ oder fast genau 12 Secunden. Wir haben aber gesehen, daß in dem Thurme 11 verschiedene Wirkungen der Salpetergase auf die SO_2 auf einander folgen; daher kann jede solche Wirkung, bestehend nach der alten Theorie aus einer Oxydation und einer Reduction, oder nach der im nächsten Capitel zu entwickelnden neueren Theorie aus der Bildung und Spaltung von Nitrosylschwefelsäure, nicht viel über eine Secunde Zeit beanspruchen.

Wir können aus den festgestellten Thatsachen noch einen anderen Schluß ziehen. Der gewöhnlich angenommene Kammerraum beträgt 1,2 cbm für jedes in 24 Stunden verbrannte Kilogramm Schwefel, oder 1200 cbm für 1000 kg Schwefel. Von diesen wird $^1/_5$ = 200 kg im Gloverthurme zu Schwefelsäure oxydirt, was 800 kg für die Kammern übrig läßt. Dies bedeutet, daß 1,5 cbm „activer“ Gloverthurmraum (d. h. der Raum innerhalb des Futters vom Rost bis zur Oberseite der Füllung) Säure aus 200 kg Schwefel macht, also 1000 kg in 7,5 cbm activem Gloverthurmraum, während die 1200 cbm Kammerraum nur Säure aus 800 kg Schwefel machen, also 1000 kg Schwefel 1500 kg Cubikmeter Kammerraum beanspruchen. In anderen Worten: **Die Denitrirungszone des Gloverthurmes macht also 200mal so viel Säure als ein gleicher Cubus Kammerraum.** Nehmen wir den geringsten in Deutschland oder England gestatteten Kammerraum, nämlich 1 cbm pro Kilogramm Schwefel, so wird in der Kammer 800 kg Schwefel auf 1000 cbm.

also 1000 kg Schwefel auf 1250 cbm gemacht, was etwa $^1/_{70}$ von der Wirksamkeit des Gloverthurmes ausmacht[1]).

Man wird jetzt besser verstehen, warum ich empfehle, einen großen Theil des Kammerraumes durch Apparate zu ersetzen, welche in ähnlich energischer Weise wie Gloverthürme arbeiten, nämlich die „Plattenthürme“ (S. 347 ff.).

Diese enorme Wirkung des Gloverthurmes ist erklärlich durch die Annahme, daß das im unteren Theile der Denitrirungszone nach der Gleichung:



$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_4H_2 + 2\,NO$$

frei werdende Stickoxyd in dem oberen Theile derselben wieder durch die Reaction:



$$2\,NO + 2\,SO_2 + H_2O + 3\,O = 2\,SO_5NH$$

fixirt wird; die auf diesem Wege neugebildete Nitrosylschwefelsäure wird beim Herabtropfen in die unteren Regionen wieder denitrirt, Stickoxyd wird wieder frei, und indem es so wie ein Weberschiffchen unaufhörlich hin und zurückfliegt, überträgt es fortwährend und schnell Sauerstoff auf die im Pyritofengase ankommende Schwefligsäure. Diese, natürlich in den Kammern ebenso vor sich gehende Wirkung wird im Gloverthurme außerordentlich befördert durch die fortwährende Mischung der Gase und ihr fortwährendes Anprallen gegen mit Nitrose benetzte Oberflächen. Die große, durch die chemischen Reactionen frei werdende Wärme kann doch keine bedeutende Temperaturerhöhung bewirken, da diese Wärme zur Verdampfung von Wasser aus der heruntertropfenden Säure verwendet wird, wobei die Säure, wie früher erwähnt, sich concentrirt.

Die Folgerung, daß man ja statt der Kammern nur einen hinreichend großen Gloverthurm anzuwenden brauche, läßt sich nicht ziehen. Wenn der Thurm zu hoch ist und sein Obertheil zu kalt gehalten wird (was aus dem Ersteren folgt), so wird darin weit weniger als die oben herausgerechnete Menge von Arbeit geleistet werden. In diesem Falle wird viel von dem unten erzeugten Wasserdampfe weiter oben sich verdichten; dies wird die Denitrirung schon ganz oben befördern, und das hier frei werdende Stickoxyd wird gleich in die Kammer hinübergeführt werden, ohne die oben beschriebene vielfache Arbeit zu verrichten. Die Erfahrung hat in der That schon längst gezeigt, daß die Gloverthürme eine gewisse Höhe (6 bis 7,5 m) nicht überschreiten sollten, um die bestmögliche Arbeitsleistung, sowohl in Bezug auf Verdampfung als auf Neubildung von Säure, zu thun. Aber Sorel geht nach meiner Meinung viel zu weit, wenn er räth, die Gloverthürme so heiß wie möglich zu halten und sie mit möglichst concentrirter Säure zu speisen. Er beachtet dabei nur eine, und zwar die entschieden minder wichtige Seite des Gegenstandes, daß man nämlich im Gloverthurme eine möglichst große Säureproduction durch langes Zurückhalten der Salpetergase erreichen solle. Dabei vernachlässigt er aber zwei andere, weit wichtigere Rücksichten: erstens, daß nämlich bei der von ihm vorgeschlagenen Betriebsweise die Denitrirungsarbeit bedeutend geschädigt und

[1]) Diese Berechnungen sind richtiger, als die von mir in der Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 388, auf Grundlage von Sorel's zum Theil zweifelhaften Angaben und irrigen Rechnungen angestellten.

mithin die unten ablaufende Säure viel Salpeter wegführen wird; zweitens, daß durch die große Hitze und die starke Concentration der Säure die Lebensdauer des Thurmes sehr abgekürzt wird. Sorel's Vorschlag stört sowohl die vollständige Denitrirung der Nitrose, als auch die Aufgabe des Gloverthurmes, die Säure gerade auf die für so viele Zwecke passendste Stärke von 60 bis 62° B. (71 bis 75° D.) zu bringen, nur um etwas mehr Schwefligsäure durch die Kammern hindurch zu bringen, als sie sonst bewältigen könnten; aber dieses Ergebniß scheint durch die eben erwähnten Schattenseiten zu theuer erkauft zu sein.

Zwei Nachtheile giebt es freilich bei Anwendung des Gloverthurmes, von denen der eine nur temporär, der andere aber bleibend ist. Die zur Füllung des Gay-Lussac- und zum Theil des Gloverthurmes benutzten Koks theilen namentlich zu Anfang der Säure eine braune Farbe durch organische Substanzen mit, welche für ihre technische Anwendung fast ganz unwesentlich ist, aber ihrer Verkäuflichkeit schadet. Nach einiger Zeit verschwindet dies aber, und die aus dem Gloverthurme ablaufende starke Säure ist dann völlig wasserhell und wird wegen ihrer stark lichtbrechenden, öligen Beschaffenheit von den Arbeitern in England mit „Whiskey“ verglichen.

Bleibend dagegen ist die Verunreinigung mit Eisen, welche etwas stärker ist, als bei der aus demselben Kies in gewöhnlichen Kammern erzeugten Schwefelsäure, gerade darum, weil der Thurm zugleich als Flugstaubaufhalter dient. Immerhin wird diese Verunreinigung mit Eisen noch weniger betragen, als bei Säure, die aus Staubkies mit Gerstenhöfer'schen Oefen erzeugt ist (Bode). Nach Hasenclever enthält seine Gloverthurmsäure 0,05 Proc. Eisen (Berl. Ber. 1872, S. 506).

Außer Eisen enthält die Gloverthurmsäure oft erhebliche Mengen von Thonerde, im Verhältniß zu der größeren oder geringeren Angreifbarkeit des zur Fütterung und Füllung verwendeten Materials.

Die im Thurme angesammelte Menge von Flugstaub und der daselbst gebildeten Sulfate von Eisen und Thonerde sind oft so bedeutend, daß man den Thurm nicht längere Zeit betreiben kann, ohne ihn hin und wieder durch einen starken Strahl Wasser auszuspülen. Aber auf die Länge reicht dies nicht hin; die Zwischenräume verstopfen sich durch harte Krusten, und der Thurm muß der unangenehmen und kostspieligen Operation einer Neufüllung unterworfen werden. Es bezahlt sich daher, ein möglichst wenig angreifbares Material zu seiner Fütterung und Füllung zu verwenden.

Eine interessante Anwendung des Gloverthurmes ist die zur Verwerthung der in der Nitroglycerin- und Nitrobenzolrückstandsäure enthaltenen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen; man macht diese in der chemischen Fabrik in Schönebeck und an vielen anderen Orten dadurch nutzbar, daß man diese Säure im Gloverthurme herabfließen läßt und dadurch denitrirt.

Wo man die Gloverthurmsäure, abgesehen von der Bedienung des Gay-Lussacthurmes, nur zur Darstellung von Sulfat, Superphosphat und für viele andere Zwecke gebraucht, sind ihre Verunreinigungen nicht schädlich. Aber man kann sie nicht für solche Zwecke verwenden, bei denen jene Verunreinigungen im Wege sein würden, und im Besonderen nicht für die weitere Concentration

der Säure in Glas- oder Platinretorten, weil sich dann harte, fest anhaftende Krusten von Ferrisulfat bilden. Selbst dann braucht man auf die Anwendung des Gloverthurmes keineswegs zu verzichten, aber man muß ihn entweder nur als Denitrirungsapparat behandeln, indem man die Hitze der Gase schon vorher zur Concentration der Säure verwendet (vergl. S. 542 und 11. Capitel); oder aber man muß die zur Fabrikation von 66 grädiger Säure und für analoge Zwecke bestimmte Säure aus der ersten Kammer direct entnehmen, ohne sie durch den Gloverthurm durchgehen zu lassen. Uebrigens können einige der neuesten Schwefelsäure-Concentrationsapparate, wie derjenige von Négrier und der neueste von L. Keßler (vergl. 11. Capitel), auch die Gloverthurmsäure verarbeiten.

Der Vorschlag von Garroway (Engl. Pat. Nr. 1673, 1883), die Denitrirung und Concentration der Säure ohne einen Gloverthurm mittelst Thonschalen zu bewirken, welche in dem Gascanale zwischen den Pyritöfen und der ersten Kammer aufgestellt werden, bietet sehr wenig Aussicht auf Erfolg.

Windus (Engl. Pat. Nr. 367, 1882) will die Nitrose, statt im Gloverthurme, in den Kammern selbst dadurch denitriren, daß man sie in Bewegung versetzt und die Entwickelung der Gase durch Luftverdünnung befördert. Die Bewegung soll auf mechanischem Wege oder dadurch bewirkt werden, daß man die Säure in dünnen Strahlen in die Bodensäure einfallen läßt. Es ist unnöthig, zu bemerken, daß es unmöglich ist, auf diesem Wege eine Denitrirung zu bewirken.

Neuntes Capitel.

Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprocesses in der Bleikammer.

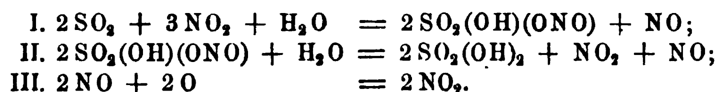
Nachdem an früheren Stellen das Verhalten der schwefligen Säure gegenüber den verschiedenen Stickstoffverbindungen bei Gegenwart von Wasser, Schwefelsäure 2c. auseinandergesetzt, sowie die Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure ausführlich besprochen worden sind, soll jetzt die Erläuterung der Theorien, die man sich über den Bleikammerproceß gemacht hat, folgen.

Wir müssen von vornherein festhalten, daß bei der Verbrennung des Schwefels, sei es Rohschwefel oder Pyritschwefel, wesentlich nur schweflige Säure, SO_2, gebildet wird; die, namentlich beim Pyrit, stets zugleich auftretende Bildung von Schwefelsäureanhydrid oder Hydrat kommt als Nebenreaction hier nicht in Betracht, und entzieht uns nicht der Nothwendigkeit, die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer zu erklären. Daß diese nicht durch den Luft-Sauerstoff direct in irgend erheblichem Maße geschehe, steht von vornherein fest. Ebenso fest steht es aber auch, daß der Sauerstoff des in den Proceß eingeführten Salpeters lange nicht zureicht, um die Oxydation zu erklären, denn die schweflige Säure aus 100 Schwefel braucht noch 50 Sauerstoff, um sich zu Schwefelsäure zu oxydiren, was 88,5 Thln. Salpeter entsprechen würde, selbst wenn dieser bis zu Stickstoff reducirt würde. Bekanntlich braucht man aber unter günstigen Umständen nur $^1/_{30}$ bis $^1/_{25}$ obiger Quantität Salpeter, und dieses muß nun erklärt werden.

Die erste Theorie über diesen Gegenstand ist schon 1806 von Clément und Désormes aufgestellt worden (Annales de chimie 59, 329) und man muß sagen, daß sie die meisten wichtigen Thatsachen schon durch eine Theorie verknüpften, welche auch mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse nicht veraltet ist, sondern nur der Erweiterung bedurft hat. Sie hatten das Verhalten von schwefliger Säure zu einem Gemische von Stickoxyd und atmosphärischer Luft studirt, und sie bewiesen, daß selbst bei dem damals üblichen rohen Verfahren (ein Gemenge von Schwefel, Salpeter und feuchtem Thon wurde in einem Verbrennungsofen erhitzt und das gasförmige Product in die Bleikammer geleitet) an die schweflige Säure bedeutend mehr Sauerstoff übertragen wurde, als der Salpeter enthält. Sie erklärten diese Thatsache schon im Wesentlichen, wie dies heute geschieht, nämlich dadurch, daß aus dem durch atmosphärischen Sauerstoff

oxydirten Salpetergase und aus schwefliger Säure Schwefelsäure entsteht, unter Rückbildung von Salpetergas. Die Salpetersäure ist nur das Werkzeug zur vollkommenen Oxydation des Schwefels, welches bei Verrichtung seiner Function nicht selbst zu Grunde geht, denn seine „Basis“, das „Salpetergas“, nimmt Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, um ihn der schwefligen Säure in einem ihr zusagenden Zustande darzubieten, bleibt aber am Ende des Schwefelsäurebildungsprocesses wieder im ursprünglichen Zustande. Die Gegenwart des Wassers sei erforderlich, einmal um die Reactionstemperatur hinreichend niedrig zu halten und zweitens, um die entstehende Schwefelsäure zu verdichten. Sie beobachteten bei dem Processe auch die Bildung weißer sternförmiger Krystalle, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, unter starker Erhitzung Salpetergas ausgeben, und sie vermutheten schon, daß diese eine wesentliche Rolle in dem Säurebildungsprocesse spielen möchten.

H. Davy zeigte 1812, daß zur Bildung von Schwefelsäure die Gegenwart von Wasser unbedingt nöthig ist (Berzelius' Lehrbuch 1, 471); trocken reagiren die Gase nicht auf einander; aber eine geringe Menge von Wasser, zu dem Gemische von schwefliger Säure und Stickstofftrioxyd gebracht, veranlaßt die Bildung der von Clément und Désormes beobachteten Krystalle. Davy betrachtete demnach diesen Körper als ein für die Schwefelsäurebildung nöthiges Zwischenglied; nach unseren heutigen Formeln würden wir dies so ausdrücken:



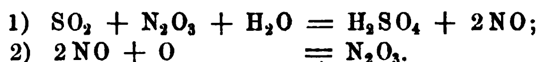
$$\begin{aligned} &\text{I. } 2SO_2 + 3NO_2 + H_2O &&= 2SO_2(OH)(ONO) + NO; \\ &\text{II. } 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O &&= 2SO_2(OH)_2 + NO_2 + NO; \\ &\text{III. } 2NO + 2O &&= 2NO_2. \end{aligned}$$

Man fängt also mit $3NO_2$ an und erhält in der Gleichung II davon ein NO_2, in der Gleichung III die beiden anderen NO_2 wieder zurück, um den Proceß von Neuem zu beginnen.

Diese Ansicht ist von vielen Chemikern, u. A. La Prevostaye (Ann. de chim. et de phys. 73, 326) angenommen worden; auch Gmelin (in seinem Handbuch, 5. Aufl., 1, 875) adoptirt sie; es heißt dort: „In allen diesen Fällen mengen sich in der Kammer schwefligsaures Gas, Untersalpetersäuredampf, welcher aus dem Stickoxydgase und dem Sauerstoff der Luft entsteht, und Wasserdampf, welcher hineingeleitet wird. Es entsteht eine krystallische Verbindung von schwefelsaurem Stickoxyd mit Vitriolöl, welche sich in dicken weißen Nebeln auf den Boden des Bleihauses senkt und sich in dem daselbst befindlichen Wasser unter Entwickelung von Stickoxydgas zu verdünnter Schwefelsäure löst. Das hierbei entwickelte Stickoxydgas bildet mit dem übrigen Sauerstoff der Luft von Neuem Untersalpetersäuredampf, welcher eine neue Menge schwefligsaures Gas zu der krystallischen Verbindung verdichtet u. s. f.“

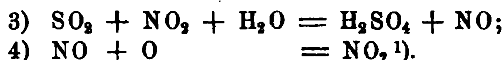
Eine anscheinend einfachere Erklärung des Bleikammerprocesses wurde von Berzelius gegeben (Lehrb. der Chemie, übers. von Wöhler, 4. Aufl. 1835, 2, 12). Er hielt die Bildung von Kammerkrystallen nicht für einen nothwendigen Zwischenproceß, sondern nur für einen Ausnahmsfall, welcher an einigen Orten der Kammer, wo es an Dampf mangele, eintreten könne. Der eigentliche Proceß besteht nach ihm aus der Uebertragung von Sauerstoff von

der „salpetrigen Säure“ auf Schwefeldioxyd (und Wasser), wobei Schwefelsäure und Stickoxyd gebildet werden; aus dem letzteren wird durch Sauerstoff wieder „salpetrige Säure“ regenerirt. Wir würden daher nach unserer jetzigen Ausdrucksweise den Proceß durch folgende Gleichungen darstellen müssen:



$$1)\quad SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO;$$
$$2)\quad 2NO + O = N_2O_3.$$

Ich habe aber gezeigt (Berl. Ber. 1888, S. 3225), daß Berzelius, wie es zu seiner Zeit kaum anders sein konnte, keine scharfe Unterscheidung zwischen N_2O_3 und N_2O_4 machte, und augenscheinlich unter „salpetriger Säure“ oft N_2O_4 versteht. Es ist auch eine wichtige Thatsache, daß er in seinem Jahresbericht für 1844 (S. 62), zu einer Zeit, wo der Unterschied zwischen N_2O_3 und N_2O_4 klarer geworden war, ausdrücklich angiebt, daß N_2O_4 gebildet wird, wenn NO mit genügender Menge von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zusammentrifft, während bei Ueberschuß von NO, d. h. bei Mangel an Sauerstoff, N_2O_3 gebildet wird, gemischt mit N_2O_4. In der That haben die meisten späteren Autoren nicht Salpetrigsäureanhydrid, sondern Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) bei der Erklärung des Kammerprocesses benutzt, indem sie von der unbezweifelbaren Thatsache ausgingen, daß bei den gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen Stickoxyd mit Ueberschuß von Sauerstoff fast ausschließlich, wenn nicht wirklich ganz allein Stickstoffperoxyd bildet, und indem sie stillschweigend annahmen, ohne daß jedoch ein Beweis dafür auch nur je versucht worden wäre, daß Stickstoffperoxyd das in den Kammern vorwiegende Oxyd des Stickstoffs sei. Dabei übersahen sie auch, daß das oben erwähnte Laboratoriumsergebniß in der Bleikammer durch die Gegenwart anderer Substanzen seine Giltigkeit verliert. So kam es, daß folgende Gleichungen sehr allgemein als Erklärung des Kammerprocesses angesehen wurden:



$$3)\quad SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO;$$
$$4)\quad NO + O = NO_2$$ [1]).

Die große Einfachheit dieser Erklärung schien sie empfehlenswerth zu machen; aber man übersah dabei, daß in der Natur die einfachsten Erklärungen sehr häufig nicht die Wahrheit ausdrücken.

Selbst lange nach Berzelius machte man keine scharfe Unterscheidung zwischen den Gleichungen 1) + 2) und 3) + 4); vermuthlich nahmen die meisten Chemiker stillschweigend an, und manche sprachen es bestimmt aus, daß die Bleikammern ein Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 enthielten, welche beide als Sauerstoffüberträger auf SO_2 dienten; dies wurde gewöhnlich als die „Theorie von Berzelius“ bezeichnet, welche wirklich von vielen Chemikern angenommen wurde.

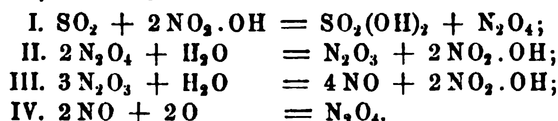
Längere Zeit machte ihr eine andere Erklärung, die von Peligot 1844 gegebene (Annales de chimie et de physique [3] 12, 263), den Rang streitig und wurde speciell in Frankreich bis auf die neueste Zeit als die richtige an-

---

1) Hier, wie auch sonst, brauchen wir die Formel NO_2 oder N_2O_4 je nach Bequemlichkeit, da beide Formeln berechtigt sind.

genommen; noch Kolb (Études sur la fabrication de l'acide sulfurique, Lille 1865, p. 22) stimmte ihr bei; ebenso Pelouze und Frémy, Traité de chimie, 2. Aufl., 1, 398 ff.

Peligot leugnete zwar ebenso, wie Berzelius, daß die Kammerkrystalle einen wesentlichen Antheil an der Schwefelsäurebildung hätten oder überhaupt bei regelmäßigem Verlaufe des Processes auftreten, sei es in fester Form oder in Lösung. Aber nach ihm findet die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer ausschließlich durch die Salpetersäure, nicht durch die niedrigeren Stickstoffoxyde statt. Das hinzugefügte Wasser habe wesentlich den Zweck, die aus Stickoxyd und Sauerstoff der Luft gebildete Untersalpetersäure, oder auch etwa entstandene salpetrige Säure, in Stickoxyd und Salpetersäurehydrat zu zersetzen, und auf diesem Wege das allein hier wirksame oxydirende Agens, die Salpetersäure, zu regeneriren. In wässeriger Lösung existire die salpetrige Säure überhaupt nicht; aus dem Gemenge von Stickoxyd und atmosphärischer Luft bilde sich ebenfalls nicht salpetrige Säure, N_2O_3, sondern nur Untersalpetersäure (NO_2 oder N_2O_4). Das eben Gesagte wird durch folgende (in die neuere Schreibweise übersetzte) Formeln klarer gemacht werden:



$$\begin{aligned} \text{I.}\ & SO_2 + 2NO_2.OH && = SO_2(OH)_2 + N_2O_4; \\ \text{II.}\ & 2N_2O_4 + H_2O && = N_2O_3 + 2NO_2.OH; \\ \text{III.}\ & 3N_2O_3 + H_2O && = 4NO + 2NO_2.OH; \\ \text{IV.}\ & 2NO + 2O && = N_2O_4. \end{aligned}$$

Die Versuche, auf welche Peligot seine Formeln stützte, bewiesen allerdings, daß concentrirte Salpetersäure die schweflige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, unter Bildung von Untersalpetersäure; auf verdünnte Salpetersäure wirkt die schweflige Säure schwieriger, erst in der Wärme, unter Bildung von Stickoxyd. Aus Peligot's Versuchen geht aber, wie Weber hervorhebt, nicht hervor, daß eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner eigenen Erklärung des Processes in den Bleikammern vorhanden sein müßte, bei der Temperatur dieser Räume durch die schweflige Säure auch thatsächlich zersetzt wird. Im Gegentheil, nach Weber's Wahrnehmung wird Salpetersäure von 2 Proc. Gehalt durch schweflige Säure in der Kälte gar nicht verändert; erst bei 80° ist eine Einwirkung auf dieselbe wahrnehmbar, also bei einer Temperatur, welche in den Bleikammern bei normalem Betriebe auch nicht annähernd erreicht wird.

Die Untersuchungen von R. Weber 1866 und 1867 (Pogg. Ann. **127**, 543 und **130**, 329) haben nun die völlige Unhaltbarkeit der von Peligot aufgestellten Theorien in allen Punkten erwiesen und über den Proceß in der Bleikammer viel mehr Licht verbreitet. Seine Ausführungen sind in abgekürzter Form folgende[1]). In der Schwefelsäurekammer verwendet man auf 100 Schwefel 220 Wasser und 6 bis höchstens 8 Natronsalpeter. Nach den Peligot'schen Gleichungen ergiebt sich dann, daß die Flüssigkeit am Boden der Kammer nur 2 bis 2,3 Proc. N_2O_5 enthalten könnte, sogar ohne Berücksichtigung davon, daß nach Peligot ein Drittel

[1]) Ein Theil der Arbeiten von Weber und von Winkler (s. u.) ist schon im dritten Capitel (S. 133 ff.) angeführt worden.

des Stickstoffs als NO in die Kammerluft geht: $3 N_2O_4 = 2 N_2O_5 + 2 NO$ (eigentlich könnte also nur 1,6 bis 1,8 Proc. N_2O_5 in der Kammersäure sein). Der directe Versuch erwies aber, daß beim Einleiten von SO_2 in Salpetersäure von noch höherem Gehalt, nämlich 3 Proc. N_2O_5, bei gewöhnlicher Temperatur nach einer halben Stunde gar keine, und bei 40° (ähnlich der Kammertemperatur) nur eine höchst geringe Schwefelsäurebildung eintritt, während doch schon in dem bekannten Vorlesungsversuche in dem Glaskolben eine solche aus SO_2, NO, atmosphärischer Luft und Wasser leicht und sofort stattfindet, und auch die Bleikammern diese Säure so rasch erzeugen, daß gar nicht daran zu denken ist, dieses auf den höchst trägen Proceß, wie er mit Salpetersäure statt findet, zurückzuführen. Ferner bewies Weber, daß Peligot's Ansicht unrichtig sei, wonach die Untersalpetersäure mit Wasser sich nur zu Stickoxyd und Salpetersäure zersetze, und salpetrige Säure bei einem Ueberschusse von Wasser nicht bestehen könne; Wasser, welches Untersalpetersäuredämpfe verschluckt hat, scheidet aus Jodkalium das Jod aus, selbst wenn es bis zum anfangenden Sieden erhitzt ist, muß also salpetrige Säure enthalten, denn reine Salpetersäure oder Stickoxyd verändern das Jodkalium nicht. Ferner, während verdünnte Salpetersäure auf schwefligsaures Gas bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht wirkt, geschieht dies sofort sehr stark mit Wasser, welches Untersalpetersäuredampf verschluckt hat, oder wenn man der, vorher unwirksamen, verdünnten Salpetersäure solches Wasser zusetzt, oder einfacher, wenn man statt reiner Salpetersäure eine mit Wasser stark verdünnte rauchende Salpetersäure angewendet hat. Demnach bewirkt die bei der Berührung von Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte salpetrige Säure die Oxydation der schwefligen Säure wesentlich leichter als die Salpetersäure; die salpetrige Säure ist daher unzweifelhaft das zuerst wirksame Agens, wenn bei der Schwefelsäurebildung feuchte Luft mit schwefliger Säure und Untersalpetersäure zusammentrifft. Die bei der Zersetzung der Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte Salpetersäure dagegen bleibt, wenn viel Wasser zugegen ist, durch schweflige Säure unzersetzt. Unter gewissen Umständen kann jedoch, wie unten erhellen wird, auch die Salpetersäure zersetzt werden.

In der Bleikammer kommt nun noch das Verhalten der N_2O_4 und N_2O_3 zu Schwefelsäuren von verschiedener Verdünnung in Betracht, weil jene Gase mit solcher Säure sowohl in Tröpfchenform in der Kammerluft, als auch angesammelt am Boden zusammentreffen. Je nach ihrem Verdünnungsgrade enthalten diese Schwefelsäuren Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle), freie N_2O_4 oder N_2O_3 und selbst HNO_3, wie früher ausführlich erörtert worden ist (S. 137); aber alle diese Flüssigkeiten, wenn ihre Dichte nicht erheblich höher als die der gewöhnlichen Kammersäure ist, werden durch schweflige Säure rasch zersetzt, indem Schwefelsäure gebildet wird.

Eine Zersetzung der absorbirten Dämpfe durch Wasser, behufs Bildung von Salpetersäure, ist also nicht nöthig und nicht wahrscheinlich; das Wasser dient jedoch zur Hydratbildung, und kann darum nur bei seiner Gegenwart die N_2O_3 die SO_2 leicht oxydiren.

Für die Praxis ist dabei von Wichtigkeit, daß die verdünnteren, salpetrige Säure haltigen Gemische sich leichter mit schwefliger Säure zersetzen, als die concentrirteren. Wenn die salpetrige Säure in Schwefelsäurehydrat (oder englischer Schwefelsäure) gelöst ist, so wirkt die schweflige Säure darauf nicht oder doch sehr unvollständig ein.

Wenn nun Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationen gemischt wird, so zeigt es sich, daß in einem Gemische aus reiner Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. mit Schwefelsäure von 1,35 specif. Gew. zwar nicht in der Kälte, aber beim Erwärmen bei Einwirkung von schwefliger Säure die Salpetersäure rasch unter Entbinden von Stickoxyd zersetzt wird; bei stärkeren Säuren (von 1,38 specif. Gew. an) findet die Zersetzung schon in der Kälte statt, und in allen Fällen enthält dann die Flüssigkeit salpetrige Säure. Es wird augenscheinlich durch die schweflige Säure in jenen Gemischen zunächst salpetrige Säure erzeugt (erwiesen durch die Färbung und die Einwirkung auf Jodkalium) und im zweiten Stadium giebt die salpetrige Säure Sauerstoff direct an die schweflige Säure ab, ohne sich vorher wieder, nach Peligot, in Salpetersäure und Stickoxyd rückbilden zu müssen, was ganz widersinnig wäre. Selbst verdünnte Salpetersäure kann allerdings auch für den Kammerproceß nützlich werden, wenn sie mit mäßig starker Schwefelsäure zusammentrifft, welche ihr das Wasser entzieht, und sie wird dann, im concentrirten Zustande, von schwefliger Säure leicht angegriffen; dies findet eben in der Kammer statt.

Daß Peligot's Ansicht falsch sei, wonach aus Stickoxyd und atmosphärischem Sauerstoff in der Bleikammer keine salpetrige Säure, sondern nur Untersalpetersäure entstehe, hat schon Berzelius widerlegt (Jahresber. 25, 65), indem nach eudiometrischen Versuchen mit Stickoxyd und Sauerstoff, je nach dem Ueberschusse des einen oder des anderen Gases, mehr oder weniger Condensation eintritt, und sicher immer salpetrige Säure gebildet wird, selbst bei Sauerstoffüberschuß.

Nach obiger Beweisführung kann auch das Wasser nicht die Rolle spielen, welche ihm Peligot's Theorie als hauptsächliche zutheilt, daß es nämlich als Zersetzungsmittel für Untersalpetersäure und salpetrige Säure diene und Salpetersäure schaffe. Das Wasser wirkt jedenfalls vor Allem, weil es die Bildung von eigentlicher Schwefelsäure (SO_4H_2, Schwefelsäurehydrat) ermöglicht; bei den neueren Anschauungen über das Wasser der Säuren ist dies ganz selbstverständlich, und ist es deshalb unnöthig, die vielen Versuche und Beweisgründe Weber's dafür beizubringen, daß erst das Wasser die schweflige Säure zur Oxydation disponirt. Man muß übrigens gleich hinzufügen, daß es nicht genügt, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist, um das eigentliche Schwefelsäurehydrat zu bilden (SO_4H_2), schon darum, weil dieses die Salpetergase als Nitrosylschwefelsäure auflösen und dem Kammerprocesse entziehen würde; man muß wenigstens so viel Wasser anwenden, daß eine Säure von nicht mehr als 1,53 bis höchstens 1,615 specif. Gew. entsteht, wobei die Nitrosylschwefelsäure zersetzt wird; nur dann geht der Kammerproceß regelmäßig von statten.

Nach Weber's Ansicht findet demnach folgender Vorgang in der Bleikammer statt. Die schweflige Säure wird darin oxydirt hauptsächlich durch den Sauerstoff der salpetrigen Säure, welche sich dabei in Stickoxyd verwandelt; sie

thut dies aber erst, wenn sie in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure aufgelöst ist, und eine solche wässerige Lösung entsteht entweder direct aus freier salpetriger Säure (N_2O_3) oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure. Im letzteren Falle entsteht daneben noch Salpetersäure; diese wird aber nur durch Vermittelung der schon gebildeten Schwefelsäure zerlegt. Die Rolle des Wassers ist eben erst erläutert worden.

Mit Weber's Ansichten kommen diejenigen von Cl. Winkler (Untersuchungen rc., S. 20) fast gleichzeitig veröffentlichten in den wesentlichsten Punkten, aber nicht in allen Einzelheiten überein. Auch nach Winkler oxydirt die salpetrige Säure schweflige Säure, aber nach ihm spielt die Untersalpetersäure eine größere Rolle, als Weber ihr zutheilt. Diese letztere soll nämlich vorwiegend durch Einwirkung der Luft auf das Stickoxyd entstehen, und dann mit schwefliger Säure unter Einfluß des Wasserdampfes zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten, welche sich in Form der bekannten weißen Nebel zu Boden senkt, hier mit der dünnen heißen Kammersäure in Berührung kommt und sich in derselben auflöst, wobei salpetrige Säure in Gasform frei wird, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydirt, sich dabei in Stickoxyd verwandelnd, das den Kreislauf aufs Neue beginnt.

Der Umstand, daß Weber mehr die salpetrige Säure, Winkler mehr die Untersalpetersäure (Stickstoffperoxyd) als die beim Kammerprocesse thätigen Verbindungen ansieht, bildet keine sehr wesentliche Verschiedenheit in ihren Theorien, da keiner von beiden daran denkt, daß eines jener Oxyde unter Ausschluß des anderen gebildet werde. Eine erheblichere Verschiedenheit ist die, daß Weber gleich Berzelius die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure nicht als wesentlich für den Proceß ansieht, während Winkler dies thut und damit auf die Theorie von Davy zurückkommt, die er nur im Lichte der neueren Kenntnisse und besonders in dem seiner eigenen Forschungen erweitert. Winkler's Ansichten sind mit den neuesten Theorien über den Kammerproceß fast in allen Stücken vereinbar, und haben nur in zwei Punkten modificirt werden müssen, nämlich darin, daß N_2O_4 durch N_2O_3 ersetzt wird und daß der Bildung und Wiederoxydation des Stickoxyds nur die Rolle einer Nebenreaction zugesprochen werden kann, wie wir sehen werden.

Man hat den bisher angeführten Theorien vorgeworfen, daß es schwierig sei, eine gleichzeitige Oxydation von Stickoxyd und Reduction höherer Oxyde zu NO anzunehmen. Aber dieser Einwurf hat keine Berechtigung, und würde ebenso sehr bei jeder anderen Erklärung für den Kammerproceß oder irgend einen anderen Proceß, bei dem ein Zwischenkörper oder Ueberträger in Frage kommt, gemacht werden müssen. Wenn auch beide Processe unbedingt zu gleicher Zeit stattfinden müssen, so kann dies doch in derselben Kammer unter verschiedenen Bedingungen geschehen; indem an einem bestimmten Punkte Salpetergase zu Stickoxyd reducirt werden, verschwindet die schweflige Säure an diesem Punkte, und kann der überall vorhandene Luftsauerstoff das Stickoxyd wieder oxydiren, worauf dann durch Strömung, Diffusion rc. neue schweflige Säure dazu kommt und der Proceß von Neuem angeht. Es kommt jedenfalls auch das Gesetz der Massenwirkungen ins Spiel, welches ja sogar qualitativ umgekehrte Reactionen

zwischen denselben Substanzen, bei veränderten relativen Quantitäten derselben, verursachen kann, wie z. B. die Reduction des Eisenoxyds mit Wasserbildung in einer Wasserstoffatmosphäre, und die Oxydation des Eisens in einer Wasserdampfatmosphäre. So mögen auch an verschiedenen Stellen der Kammer die quantitativen Bedingungen verschieden sein, um beide Reactionen, die Oxydation und die Reduction der Stickstoffverbindungen, eintreten zu lassen; vergl. hierüber S. 147.

Als im Jahre 1878 die erste Ausgabe dieses Buches geschrieben wurde, war die Sache noch nicht wesentlich über die Arbeiten von Weber und Winkler hinaus fortgeschritten, welche beide auf Laboratoriumsversuchen, nicht auf Untersuchungen an wirklich arbeitenden Kammersystemen fußten. Man kannte nicht einmal die Zusammensetzung der Gase für normalen oder unregelmäßigen Kammerbetrieb. Die Farbe der Gase schloß die Annahme aus, daß Stickoxyd das vorherrschende Oxyd des Stickstoffs sei, außer etwa im vorderen Theile des Systems; auch wußte man, daß Salpetersäure nicht regelmäßig, sondern nur unter abnormen Umständen auftritt. Aber man konnte noch immer nicht sagen, ob N_2O_3 oder N_2O_4 der vorherrschende Bestandtheil der „Salpetergase“ in der Bleikammer sei, und man wußte nicht, welches von diesen der wirkliche Sauerstoffüberträger sei. Ich für meinen Theil glaubte allerdings damals Grund zu der Ansicht zu haben, daß in einer normal arbeitenden Kammer, also wo weder zu wenig noch zu viel Sauerstoff vorhanden ist, die salpetrige Säure bei Weitem vor der Untersalpetersäure vorwiege. Ich schloß dies daraus, daß nach Winkler's und meinen eigenen Versuchen bei Gegenwart von nicht zu verdünnter Schwefelsäure (die doch als feiner Regen überall in der Kammer vorhanden ist) sich das Stickoxyd selbst bei einem Ueberschusse von Sauerstoff nur bis zu N_2O_3 oxydirt; ferner daraus, daß die von mir analysirten Fabriknitrosen sämmtlich höchstens Spuren von höheren Stickstoffverbindungen als N_2O_3 (d. h. eigentlicher Nitrosylschwefelsäure) zeigten, während doch z. B. bei der Absorption von aus Bleinitrat entwickelter wirklicher Untersalpetersäure durch Schwefelsäure ganz normal ein Gemenge von gleichen Theilen N_2O_3 und HNO_3 gefunden wurde. Die abweichenden analytischen Resultate mehrerer Chemiker bezüglich ihrer Fabriknitrosen (Kolb, Winkler, Hurter) ließen sich zum Theil auf die damals noch unsicheren analytischen Methoden, zum Theil auf unregelmäßige Arbeit, wobei in der letzten Kammer fast gar keine Schwefelsäure gebildet wird, zurückführen; es fehlt dann die oben erwähnte Bedingung und kann jetzt zunächst N_2O_4 und dann durch Berührung mit Wasser auch NO_3H entstehen. Sollte freilich der freie Sauerstoff aufgebraucht sein, so wird sofort, bei Ueberschuß von schwefliger Säure, diese letztere das N_2O_3 und N_2O_4 zunächst zu NO reduciren, und die Kammer wird farblos werden. Dasselbe wird eintreten, wenn zu viel Luft eindringt, weil dann die Gase zu sehr verdünnt werden. Wenn es an schwefliger Säure fehlt (ein Fall, der bei normalem Betriebe nicht eintreten soll), so wird viel Salpetergas durch den überschüssigen Sauerstoff in N_2O_4 umgewandelt werden und dieses mit dem Wasser zu N_2O_3 und $NO_2.OH$ zerfallen.

Eine sichere Grundlage für eine richtige Theorie des Bleikammerprocesses konnte nur durch Erforschung des Fabrikationsprocesses in allen seinen Stadien,

sowohl bei normalem als bei unregelmäßigem Betriebe, vermittelst ausgedehnter Reihen von Gasanalysen und anderweitigen Beobachtungen gewonnen werden. Die erste und bisher in verschiedenen Beziehungen einzige vollständige Untersuchung der Art ist die von mir in Gemeinschaft mit Naef in der Fabrik der Gebrüder Schnorf zu Uetikon am Zürichsee gemachte, welche schon öfters erwähnt worden ist (Chem. Ind. 1884, S. 5 bis 19[1]). Die Ergebnisse dieser Untersuchung, soweit es sich um Thatsachen handelt, sind durch keine anderen, später ausgeführten Arbeiten in Frage gestellt worden; aber die zu jener Zeit von mir selbst und von anderen Chemikern gegebenen Erklärungen derselben haben bedeutende Abänderungen erfahren müssen, besonders in Folge weiterer von mir im Jahre 1885 ausgeführter Experimentaluntersuchungen (Berl. Ber. **18**, 1384; vergl. auch die im dritten Capitel, S. 132 ff. angeführten früheren und späteren Arbeiten). Ich zeigte damals, daß im trockenen Zustande und außerhalb der Wirkungssphäre von Schwefelsäure das Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff fast oder ganz ausschließlich Stickstoffperoxyd, N_2O_4, bildet. Wenn überschüssiges Stickoxyd mit einer unzureichenden Menge von Sauerstoff zusammentrifft, so wird eine erhebliche Menge von N_2O_3 neben N_2O_4 gebildet, und zwar muß dieses N_2O_3 nothwendigerweise im Dampfzustande gewesen sein. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff vollständig in Salpetersäure über. Verdünnte Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,405 wirkte im Ganzen wie Wasser, aber ein wenig salpetrige Säure entstand doch, nämlich so viel, als eine beständige Lösung in solch verdünnter Säure bilden kann (Nitrosylschwefelsäure kann bei dieser Verdünnung nicht bestehen). Vielleicht die wichtigste von mir damals gemachte Beobachtung, zusammengehalten mit den früheren, war folgende: Wenn in concentrirte Schwefelsäure bei Gegenwart von sehr viel überschüssigem Sauerstoff langsam (Blase für Blase) Stickoxyd eingeleitet wird, so werden nur die in unmittelbarer Berührung mit der Schwefelsäure stehenden Theile des Stickoxyds, und zwar nur soweit sich Nitrosylschwefelsäure bilden kann, nicht über N_2O_3 hinaus oxydirt (wie Winkler und ich früher gefunden hatten): aber alle Gasmolecüle, welche außerhalb, wenn auch unmittelbar über der Säure erst mit Sauerstoff zusammentreffen, verhalten sich wie trockenes Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff, d. h. sie bilden N_2O_4. Diese letzte Bemerkung machte es unmöglich, zu behaupten, wie dies noch in der ersten Ausgabe dieses Buches und in einigen meiner späteren Abhandlungen geschehen ist, daß man den

[1]) Seitdem sind noch zwei ähnliche, aber nicht ganz so vollständige Untersuchungen an Kammersystemen gemacht worden, nämlich eine solche zu Freiberg von Hübner, worüber Schertel berichtet hat (Fischer's Jahresber. 1890, S. 452), und eine andere zu Hamburg von Retter (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4). Diese sehr interessanten Untersuchungen, auf welche an verschiedenen Stellen dieses Buches schon hingewiesen worden ist, sind ganz nach Analogie des von mir mit Naef eingeschlagenen Ganges angestellt worden, und haben den unserigen durchaus ähnliche Ergebnisse gehabt, so daß es wohl angeht, den sich dafür interessirenden Leser auf ihr Studium an den angegebenen Orten zu verweisen; einen kurzen Auszug aus denselben zu machen, geht nicht gut an, und ausführlichere Mittheilungen daraus würden einen unverhältnißmäßigen Raum beanspruchen.

Grund, warum NO und O innerhalb der Bleikammern nicht N_2O_4, sondern nur N_2O_3 bilden, in dem überall herum schwebenden Nebel von Schwefelsäure suchen müsse; denn die flüssigen Schwefelsäuretheilchen, welche den Nebel bilden, befinden sich noch immer in sehr großen Abständen von einander im Verhältniß zu den vorhandenen Molekeln von NO und O, und wo immer die letzteren anders als in unmittelbarer Berührung mit der Säure auf einander wirken, werden sie nicht N_2O_3, sondern N_2O_4 geben. Daher kann keine Theorie des Bleikammerprocesses richtig sein, welche die Reduction der Salpetergase zu NO als nothwendiges Stadium hinstellt, denn dies würde jedenfalls zur Bildung von N_2O_4 und später von HNO_3 führen, welche beide bei regelmäßigem Kammerbetriebe nicht auftreten.

Allerdings behauptet Raschig (Liebig's Ann. **248**, 135), daß Stickoxyd selbst in Gegenwart eines großen Ueberschusses von Sauerstoff sich nicht in N_2O_4, sondern nur in N_2O_3 verwandle, wenn der Sauerstoff mit Stickstoff (zu atmosphärischer Luft) verdünnt sei. Aber diese, ohnehin den Angaben aller übrigen Chemiker widersprechende Behauptung ist von mir (Berl. Ber. 1888, S. 3234) vollständig widerlegt worden, indem ich zeigte, daß Raschig's Versuche unrichtig angestellt waren, und daß bei richtigen Versuchen Stickoxyd und Luft größtentheils N_2O_4 bilden.

Raschig's eigene Theorie des Kammerprocesses (Ann. d. Chem. **241**, 242) ist sehr sonderbar. Er nimmt als Zwischenglied die vorübergehende Bildung eines Körpers an, den er etwas unpassend „Dihydroxylaminsulfonsäure" nennt, von der Formel $(OH)_2.N\cdot SO_2.OH$, einen Körper, der noch nie von Jemandem gesehen worden ist, und dessen Darstellbarkeit im freien Zustande Raschig selbst bezweifelt. Er nimmt an, daß sich dieser Körper beim Zusammentreffen von salpetriger und schwefliger Säure bilde, daß er aber augenblicklich mit mehr salpetriger Säure in NO, SO_4H_2 und H_2O zerfalle; NO werde dann wieder zu salpetriger Säure oxydirt und das Spiel beginne von Neuem. Seine Gleichungen sind:

a) $N(OH)_3 + H.SO_2.OH = (OH)_2.N.SO_2.OH + H_2O$;
b) $(OH)_2.N.SO_2.OH + N(OH)_3 = 2NO + H_2SO_4 + 2H_2O$;
c) $2NO + O + 3H_2O = 2N(OH)_3$.

Ich habe gezeigt (Berl. Ber. 1888, S. 67 und 3223), daß alle von Raschig für seine Ansichten vorgebrachten Gründe vollkommen unstichhaltig sind, indem sie die Bedingungen des wirklichen Kammerbetriebes und die Arbeiten der früheren Chemiker über denselben Gegenstand ganz außer Acht lassen, und wir können hier keinen Raum zur nochmaligen Widerlegung einer so völlig unhaltbaren Theorie hergeben [1]).

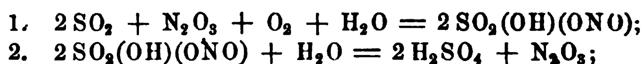
Jede richtige Theorie des Bleikammerprocesses muß gewisse Thatsachen in Berücksichtigung ziehen, nämlich 1. die Thatsache, daß die Kammern anfangs ein Gemisch von NO und N_2O_3, später nur N_2O_3, aber bei normalem Betriebe nie

[1]) Vergl. auch Hamburger in Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 164, der die Sache durchaus richtig auffaßt, während in dem 1892 erschienenen Handbuche der anorganischen Chemie von Dammer die Sachlage in höchst oberflächlicher und den Thatsachen geradezu widersprechender Weise hingestellt wird.

N_2O_4 enthalten (Lunge's und Naef's Beobachtungen in Uetikon); 2. daß NO mit überschüssigem O sich zu N_2O_4 vereinigt, und daß nur dann, wenn NO und O gleichzeitig auch auf genügend concentrirte Schwefelsäure treffen, sie salpetrige Säure, aber nicht freie, sondern als $SO_2(OH)(ONO)$ bilden; auch können NO und O mit H_2O und SO_2 direct zu $SO_2(OH)(ONO)$ zusammentreten. Eine neue Theorie des Kammerprocesses wurde von mir ganz klar, wenn auch in aller Kürze, schon 1885 (Berl. Ber. 18, 1391) hingestellt, und ist dann 1888 weiter ausgeführt worden (Ebend. 21, 67 und 3323).

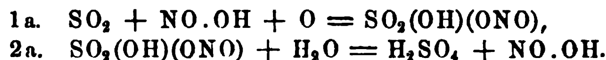
Die Grundidee dieser Theorie hatte ich schon 1885 wie folgt ausgedrückt: „Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer vertheilt ist[1]), zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von Neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungirt." Später drückte ich dies noch so aus: Die Bildung von Schwefelsäure wird nicht durch die abwechselnde Oxydation von NO zu N_2O_3 oder N_2O_4 und darauf folgende Reduction dieser Körper zu NO, sondern dadurch zu Wege gebracht, daß eine Condensation von salpetriger Säure mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure, und darauf eine Spaltung der letzteren durch Ueberschuß von Wasser eintritt.

Die hier erwähnten Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



$$1.\quad 2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,SO_2(OH)(ONO);$$
$$2.\quad 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3;$$

oder noch einfacher, wenn man statt Salpetrigsäureanhydrid die salpetrige Säure selbst einführt:



$$1a.\quad SO_2 + NO.OH + O = SO_2(OH)(ONO),$$
$$2a.\quad SO_2(OH)(ONO) + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH.$$

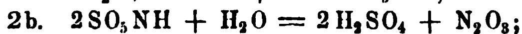
Schon 1885 hob ich hervor, daß diese Reactionen durch locale Umstände in der Bleikammer modificirt würden, was ich dann 1888 weiter ausführte.

Man sieht sofort, daß meine Theorie auf die von Davy 1814 aufgestellte zurückgeht, welche später unter anderen von L. Gmelin und Cl. Winkler aufgenommen worden war. Uns allen ist es gemeinschaftlich, daß wir die Bildung der Nitrosylschwefelsäure (der „Kammerkrystalle") als ein nothwendiges Zwischenglied in dem Kammerproceß ansehen. Aber meine Theorie vermeidet die Complicirtheit der früheren und deren theilweise Widersprüche mit beobachteten Thatsachen, indem sie die Nothwendigkeit einer Reduction zu NO als eines unentbehrlichen

[1]) Vermuthlich großentheils, wenn nicht ganz, in Form von verdünnter Schwefelsäure.

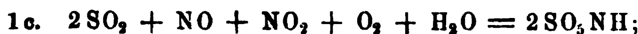
Factors in dem Processe leugnet, aus welcher Reduction die Bildung von N_2O_4 in der Kammer folgen würde. Wir wollen nun die neue Theorie im Einzelnen verfolgen, und auch die Modificationen erwähnen, welche der Vorgang durch locale Umstände in einzelnen Theilen der Kammer erfährt.

Erinnern wir uns, daß in einer normal arbeitenden Kammer zuerst ein Gemisch von NO und N_2O_3, später und bis zum Ende nur noch N_2O_3 vorkommt. Dagegen kann man N_2O_4 nicht in normal arbeitenden Kammern, sondern nur bei unregelmäßigem Betriebe finden, wenn durch Zufuhr eines unnöthig großen Ueberschusses von Salpetergasen die Bildung der Schwefelsäure zu früh beendigt worden ist und der letzte Theil des Systems nur noch äußerst wenig SO_2 enthält; in diesem Falle, aber nur dann, findet sich N_2O_4 vor. Ob der Ueberschuß von Sauerstoff größer oder kleiner ist, ist ohne Einfluß auf die Frage, ob sich N_2O_3 oder N_2O_4 bildet. Die Annahme, daß das von mir und Naef gefundene Stickstofftrioxyd nur eine mechanische und zufällige Mischung von NO und NO_2 (oder N_2O_4) gewesen sei, ist, wie im Original gezeigt, mit den Thatsachen ganz unverträglich. Dies ist sogar unabhängig von der von einer Anzahl von Chemikern (Witt, Ramsay und Cundall und mir selbst) lebhaft erörterten Frage, ob die Existenz von Salpetrigsäureanhydrid im Dampfzustande angenommen werden kann, oder ob vielmehr das N_2O_3 nicht sofort nach der Verdampfung oder nachdem es aus den salpetrigsauren Salzen in Freiheit gesetzt worden ist, vollständig in Stickoxyd und Stickstoffperoxyd zerfällt (eine theilweise Dissociation wird von Niemandem bestritten). Selbst im letzteren Falle würde das N_2O_3, sobald es aus dem SO_5NH durch Wasser ausgeschieden ist, einen Augenblick bestehen, und dies könnte dazu hinreichen, daß es sich wieder mit SO_2, O und H_2O verbindet; oder aber wir müssen annehmen, daß seine Componenten, NO + NO_2, in gleicher Art wirken, und daß NO nicht Zeit findet, sich zu NO_2 zu oxydiren, da SO_2 sofort dazu tritt und SO_5NH gebildet wird. Nach der ersten Ansicht bestehen die orangefarbenen Dämpfe in der Kammer aus N_2O_3, welches fortwährend von H_2O, SO_2 und O absorbirt und aus SO_5NH und H_2O neu gebildet wird; nach der zweiten Ansicht wären diese Dämpfe ein Gemisch von NO und NO_2, welches nur einen Augenblick besteht, sofort unter Bildung von NO.OH oder direct von SO_5NH absorbirt und immer wieder aus der letzteren Verbindung neu gebildet wird. Daß die letztere Ansicht viel weniger Wahrscheinlichkeit als die erstere besitzt, habe ich in den „Berichten", 21, 74 gezeigt; aber beide Ansichten sind vereinbar mit meiner Theorie, welche im zweiten Falle folgendermaßen formulirt werden müßte:


1b. $SO_2 + NOOH + O = SO_5NH$;

2b. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$;

3b. $N_2O_3 + H_2O = 2NOOH$;

oder aber:


1c. $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$;

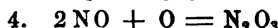
2c. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$.

Wie unwahrscheinlich es ist, daß die Analyse unter diesen Umständen immer gerade ein Gemisch von genau gleichviel Molecülen NO und NO_2 nachweisen würde, liegt auf der Hand.

Wie es auch schon in den früheren Theilen dieses Buches geschehen ist, wollen wir unsere Betrachtungen nicht weiter durch die complicirten Formeln erschweren, welche aus der angeblichen Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids im Gaszustande folgen, sondern wir werden diese Verbindung als mindestens so lange existenzfähig im Gaszustande betrachten, daß Zeit für die Reaction 1. gegeben ist. Wem es besser gefällt, der möge dafür die Formeln 1a. oder 1c. wählen.

Die früher von Berzelius (mit der S. 550 erwähnten Einschränkung), R. Weber, früher von mir selbst und indirect auch von Raschig angenommenen Formeln:


3. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO;$


4. $2NO + O = N_2O_3$

können den Kammerproceß nicht darstellen; denn erstens würde in diesem Falle überall in den Kammern bis zum Ende des Systems eine große Zahl Molecüle von NO zugleich mit solchen von N_2O_3 vorhanden sein, was nicht der Fall ist; und zweitens kann bei dem vorhandenen großen Sauerstoffüberschusse die Reaction 4. gar nicht oder doch nur in ganz unbedeutendem Grade stattfinden, außer in unmittelbarer Berührung mit (starker) Schwefelsäure, wo dann aber kein freies N_2O_3, sondern SO_5NH gebildet wird, und wir damit nothwendigerweise auf die Reaction 1. oder die später zu gebende Reaction 7. zurückgeführt werden. Würde in dem hinteren Theile des Kammersystems eine irgend erhebliche Menge von NO längere Zeit vorhanden sein, so müßte es sich zu Stickstoffperoxyd oxydiren, und dieses müßte in Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure Salpetersäure bilden, welche man wenigstens großentheils unverändert vorfinden müßte, da sie genügend beständig in jenem Theile der Kammer ist, wo viel zu wenig SO_2 vorhanden und die Temperatur zu niedrig ist, um viel HNO_3 zu reduciren. Da man aber in normal arbeitenden Hinterkammern keine Salpetersäure findet, noch auch im Gay-Lussacthurme, so kann man keine Theorie als richtig betrachten, welche auf die Reduction der Salpetergase bis auf Stickoxyd, NO, gegründet ist; denn dies zieht die Bildung von N_2O_4 und hieraus diejenige von HNO_3 nach sich.

Es ist für meine Theorie von Wichtigkeit, zu bemerken, daß eine Schwefelsäure von der in den Kammern gefundenen Stärke allerdings ganz merkliche Mengen von SO_5NH auflöst, und in der That bezeugen dies alle Tropfsäuren, wie auch die Bodensäure der letzten Kammern. Aber diese Löslichkeit, oder, wie wir es lieber nennen wollen, die Stabilität der SO_5NH wird bedeutend verringert sowohl durch höhere Temperatur als auch durch Verdünnung der Säure (vergleiche meine Tabellen, Seite 142 ff.); dies ist ja die Grundlage aller früheren Verfahren zur Denitrirung von Nitrose. In den Schwefelsäurekammern herrscht stets eine weit höhere als die Lufttemperatur und auch die zweite Bedingung ist vorhanden; denn sowie die an einer Stelle gebildete und in Nebelform herumschwebende SO_5NH mit Theilchen von Wasser oder verdünnter Säure zusammentrifft, welche ebenfalls herumschweben, so muß sie sich nach der Gleichung 2. zersetzen, unter Bildung von Schwefelsäure und salpetriger Säure. Nur diejenigen Theile der Nitrosylschwefelsäure, welche in unmittelbarer Be-

rührung mit der Bodensäure stehen, werden sich in dieser auflösen und somit zeitweilig der Zersetzung entzogen werden; aber dies tritt nur in den hinteren Kammern in größerem Maßstabe ein, während in den vorderen Kammern, wo sowohl die höhere Temperatur wie auch der Ueberschuß von salpetriger Säure denitrirend einwirken, die Bodensäure wenig oder keinen „Salpeter" zeigt.

Die bisher hervorgehobenen Gesichtspunkte erklären jedoch noch nicht den gesammten Kammerproceß; sie müssen für den ersten Theil des Systems modificirt werden, welcher mit undurchsichtigen weißen Wolken gefüllt ist, und wo Lunge und Naef das Vorhandensein von viel NO neben N_2O_3 nachgewiesen haben. Gerade in dieser Region ist die Temperatur am höchsten und die Säurebildung am lebhaftesten. An sich ist es nicht unmöglich (wenn auch, wie wir sofort sehen werden, wenig wahrscheinlich), daß hier folgende directe Reactionen eintreten:

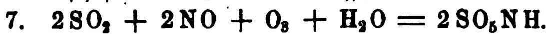


$$5.\quad SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO;$$



$$6.\quad SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO,$$

was das Auftreten von NO erklären würde. Letzteres, welches hier ja einen großen Ueberschuß von SO_2 und O antrifft, bildet direct Nitrosylschwefelsäure:



$$7.\quad 2\,SO_2 + 2\,NO + O_3 + H_2O = 2\,SO_5NH.$$

Local wird da, wo Wasser im Ueberschusse ist, auch Salpetersäure entstehen; aber hier, wo diese Säure in Dampfform ist und wo sie sofort mit überschüssiger SO_2 zusammentrifft, wird sie sofort reducirt nach der Reaction:



$$8.\quad SO_2 + HNO_3 = SO_5NH.$$

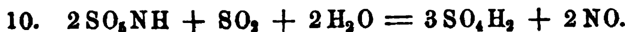
In der That sind in diesem Theile der Kammer die Bedingungen noch ganz analog den in dem unmittelbar vorhergehenden Gloverthurme herrschenden, und sind vollständig verschieden von den in den hinteren Kammern vorherrschenden, wo die Temperatur niedriger und viel weniger SO_2 zugegen ist. Im vorderen Theile findet das NO einen solchen Ueberschuß an SO_2, O und H_2O vor, daß die Bildung von N_2O_4 entweder ganz ausgeschlossen ist, oder aber, daß etwa gebildete kleine Mengen derselben sofort wieder absorbirt werden nach der Gleichung:



$$9.\quad 2\,SO_2 + N_2O_4 + O + H_2O = 2\,SO_5NH.$$

Gerade in dem ersten Theile des Kammersystems besteht Stickstoffperoxyd nicht, und kann dort nicht in merklichen Mengen bestehen, und deshalb kann die Schwefelsäurebildung nach Gleichung 5. keine oder doch keine merkliche Rolle spielen. Mit Gleichung 6. verhält es sich im Wesentlichen ganz ebenso.

Dies erklärt noch nicht, warum nun doch wirklich eine große Menge NO im ersten Theile des Kammersystems vorhanden ist. Ich suche die Erklärung in einer secundären Reaction, welche unter den vorhandenen Umständen eintreten muß:



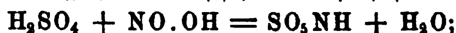
$$10.\quad 2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_4H_2 + 2\,NO.$$

Dies ist natürlich genau dieselbe Reaction, wie sie in dem unmittelbar vorhergehenden Raume, d. h. im Gloverthurme, vor sich geht. Die Bedingungen sind ja in beiden Fällen auch vollkommen dieselben: Gegenwart großer Mengen von Nitrosylschwefelsäure, von SO_2, von H_2O und selbst noch höhere Temperatur als

im oberen Theile des Gloverthurmes, wo die einfließende Säure eine kühlende Wirkung ausübt. Auf diesem Wege wird mehr NO gebildet, als durch die Reaction 2. aufgenommen werden kann.

Wir sind nun zu folgenden Endschlüssen gekommen. Die Hauptreactionen zur Bildung von Schwefelsäure in den Bleikammern sind: die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Salpetrigsäure (Gleichung 1.) und deren darauf folgende Zersetzung beim Zusammentreffen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (Gl. 2.). Ob wir annehmen, daß N_2O_3 ein merkliches Zeitmoment als unzersetzter Dampf vorhanden sei oder nicht, bildet keinen entscheidenden Punkt in dieser Sache, da wir in die Gleichungen das Hydrat NO.OH einführen oder aber annehmen können, daß die Componenten $NO + NO_2$ gerade wie N_2O_3 wirken. Außer dieser Hauptreaction tritt eine andere Reihe von Reactionen im ersten Theile des Kammersystems ein, wo die Nitrosylschwefelsäure zum Theil durch den Ueberschuß von Schwefeldioxyd denitrirt wird (Gl. 10.) und das so gebildete Stickoxyd sich direct mit SO_2, O und H_2O zur Neubildung von SO_5NH vereinigt (Gl. 7.). Alle anderen oben angeführten Reactionen spielen entweder keine oder höchstens eine unbedeutende Nebenrolle im Kammerprocesse, und im Besonderen tritt Stickstoffperoxyd in normal arbeitenden Kammern gar nicht auf.

Die gegenseitige Wirkung der in den Bleikammern zusammentreffenden Agentien gehört augenscheinlich zu der Klasse der umkehrbaren Reactionen, deren Richtung im einen oder anderen Sinne durch gewisse specielle Bedingungen bestimmt wird, nämlich durch die Massenwirkung einer oder der anderen im Ueberschuß vorhandenen Componenten. Wenn Sauerstoff und salpetrige Säure im Ueberschuß sind, so herrschen die Condensationsreactionen 1. und 7. vor, und somit wird die Bildung von Nitrosylschwefelsäure herbeigeführt; wenn aber Schwefligsäure auch nur in relativem Ueberschuß vorhanden ist, so herrscht die denitrirende Reaction 10. vor, und NO wird abgespalten. Dies schadet nichts im vorderen Theile des Systems, wo das NO Zeit hat, in die Condensationsreaction 7. einzutreten; aber wenn es im hinteren Theile eintritt, so ist das NO verloren, da es im Gay-Lussacthurme nicht zurückgehalten wird und in die Luft geht. Eine andere umkehrbare Reaction ist diejenige zwischen Schwefelsäure, Salpetrigsäure und Wasser; bei Ueberschuß von Schwefelsäure haben wir:


$$H_2SO_4 + NO.OH = SO_5NH + H_2O;$$

bei Ueberschuß von Wasser dagegen:


$$SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH.$$

Nichts ist gewisser bei der Fabrikation von Schwefelsäure, als daß der Proceß der Umwandlung von Schwefligsäure in Schwefelsäure nur dann in regelmäßiger Weise vor sich geht, wenn ein großer Ueberschuß von Sauerstoff und Salpetergasen vorhanden ist; bei kleinerem Ueberschuß derselben entweicht Schwefeldioxyd in die Luft. Selbst mit dem größten Ueberschuß von Sauerstoff läßt sich die Oxydation des Schwefeldioxyds nicht absolut vollkommen durchführen; man ist ziemlich allgemein darüber einverstanden, daß die beste praktische Grenze erreicht ist, wenn die Austrittsgase 0,5 Proc. des ursprünglich in Form von SO_2 eingeführten

Schwefels enthalten. Die Geschwindigkeit, mit der die Bildung von Schwefelsäure unter den gegebenen Bedingungen eines gewissen Ueberschusses von Sauerstoff und Salpetergasen stattfindet, ist auf Grund von Versuchen schon S. 544 angeführt worden. Sie ist auch mathematisch abgeleitet worden, zuerst von Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 52; Fischer's Jahresber. 1882, S. 240), später von Sorel (in dessen öfters erwähnter Abhandlung); aber ihre Berechnungen können wesentlich nur aus dem Grunde größeres Interesse beanspruchen, weil sie in ziemlicher Uebereinstimmung mit den schon früher beobachteten Thatsachen stehen, und da sie auf Anwendung von Differential- und Integralrechnung beruhen, so würden sie für viele der Leser unzugänglich sein, weshalb ich auf die Originale verweise. Beide Forscher stellen auch die normale Kammerarbeit durch Curven dar, mit denen Hurter die praktischen Resultate von Mactear, Sorel hingegen diejenigen von Lunge und Naef vergleicht (welche zur Zeit von Hurter's Arbeit noch nicht vorhanden waren).

Wir haben früher (siebentes Capitel, S. 447) Hurter's Curven auch mit den letzteren Resultaten verglichen, und wollen hier noch das Diagramm (Fig. 254) geben, durch welches Sorel den Proceß einmal nach seiner Theorie darstellt, nämlich mittelst der ausgezogenen Linien, deren obere auf einen Verlust von 0,5 Proc., deren untere auf einen solchen von 4 Proc. Schwefel construirt ist, zweitens auch nach den praktischen Resultaten von Lunge und Naef (in punktirten Linien). Wir haben schon früher (S. 447) darauf aufmerksam gemacht, daß, während im Großen und Ganzen die Geschwindigkeit der Säurebildung mit der theoretischen Curve in Uebereinstimmung steht, doch entschiedene Unterbrechungen an den Punkten wahrnehmbar sind, wo die Gase aus einer Kammer in die andere treten, und wir sind theilweise schon auf die Erklärung dieser Erscheinung eingegangen. Aber es ist jetzt der Ort, Sorel's Erklärung dafür zu geben, welche, obwohl in allgemeiner Uebereinstimmung mit meiner Theorie, diese doch dadurch erweitert, daß sie die Bedingungen näher bezeichnet, unter denen entweder die erste oder die zweite der beiden Hauptreactionen:

1. $SO_2 + NO.OH + O = SO_5NH$;
2. $SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH$

stattfindet.

In einer gleichgiltigen Atmosphäre wird nitrose Schwefelsäure mehr oder weniger N_2O_3 abgeben, je nach der Concentration der Schwefelsäure, der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure (oder Nitrosylschwefelsäure) und der Temperatur. Wenn eine gewisse Menge von N_2O_3 den umgebenden Gasen entzogen worden ist, sei es direct oder durch Reduction zu NO, so wird die Säure mehr N_2O_3 abgeben; wenn andererseits die umgebende Atmosphäre durch Oxydation von NO reicher an N_2O_3 wird, so wird die Säure wieder mehr N_2O_3 aufnehmen. Die Spannung des N_2O_3 in seinen Schwefelsäurelösungen wird durch Erhöhung der Temperatur, aber noch weit mehr durch Verdünnung der Säure vergrößert. [Diese wohl bekannten Thatsachen werden durch meine Versuche, S. 142 ff., noch näher erwiesen.] Wenn also in einer eine gewisse Menge von N_2O_3 enthaltenden Atmosphäre zwei Lösungen von N_2O_3 in Schwefelsäure vorhanden sind,

die eine in concentrirter, die andere in verdünnter Säure, so wird sich die erstere mit N_2O_3 auf Kosten der zweiten anreichern, selbst wenn sie bis zu einer gewissen

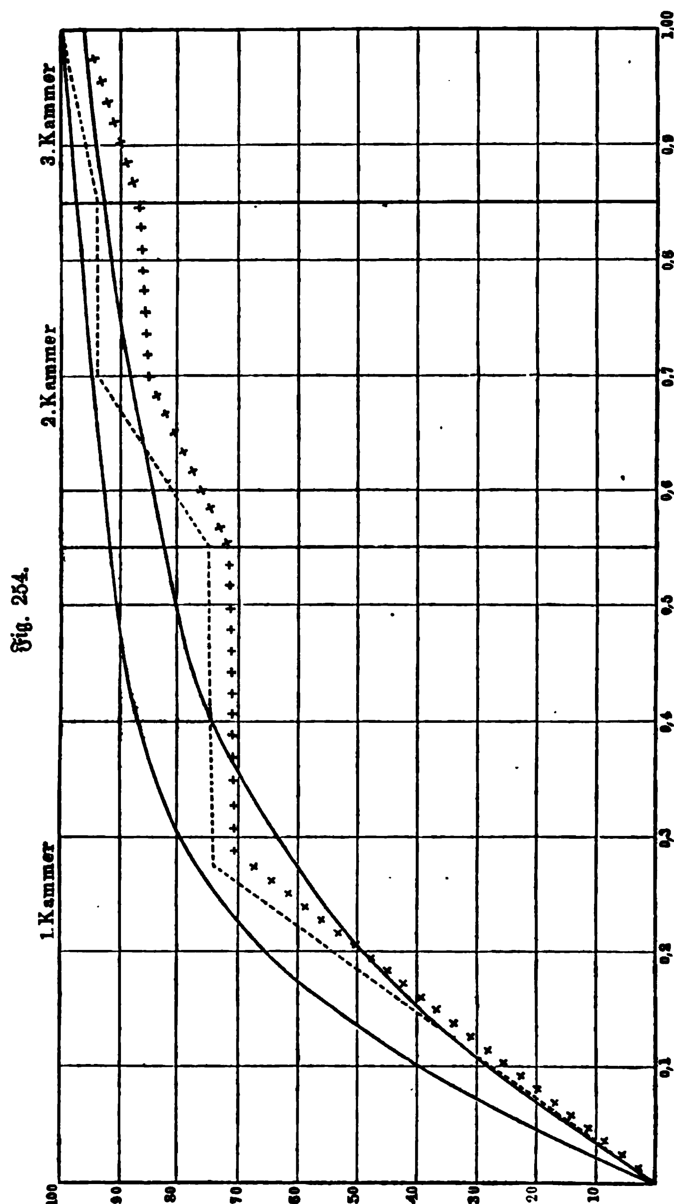


Fig. 254.

Grenze heißer als die letztere ist. Auch die Gegenwart von SO_2 verhindert nicht die Auflösung von N_2O_3 in hinreichend concentrirter Säure, vorausgesetzt, daß

Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden ist und daß die Spannung der wirklich vorhandenen (oder aus NO und O möglicherweise gebildeten) N_2O_3 größer als diejenige der fraglichen Säure ist. Andererseits wird die SO_2 die Säure zersetzen (d. h. denitriren), wenn die äußere Spannung der N_2O_3 geringer als diejenige der Säure ist, so bei Verdünnung der letzteren, oder bei Erhöhung der Temperatur. [Alles das sind unbestreitbare Thatsachen, welche schon lange bekannt waren, aber von Sorel sehr klar gruppirt werden, mit dem Zusatze, daß er die „Spannung" der N_2O_3 hineinbringt, von der man damals, vor den von mir mit meinen Schülern angestellten Beobachtungen, S. 142 ff., noch nicht so viel als heute wissen konnte.]

Wir wollen z. B. eine bestimmte Menge Säure von 57° B. (65° T.) annehmen, welche so viel N_2O_3 enthält, daß für eine gewisse Temperatur das Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre hergestellt ist. Diese Säure schwebt als Nebel in der Gasmasse. Wenn nun ein gewisses Volum dieser Gasmasse abgekühlt wird, und zwar ohne Veränderung des Druckes, so wird ein Theil des in ihr enthaltenen Wasserdampfes in flüssiger Form niedergeschlagen werden und die Säure verdünnen. Die Säure wird dadurch außer Stand gesetzt werden, ihr sämmtliches N_2O_3 dem Einflusse der vorhandenen SO_2 zu entziehen; etwas NO wird sich bilden, aber auch etwas H_2SO_4, wodurch die Säure wieder concentrirter wird. Wenn nun die Gasmasse auf die frühere höhere Temperatur zurückgebracht wird, so muß die Säure eine der Temperaturerhöhung entsprechende Menge Wasserdampf abgeben, bis sie wieder auf die Dichte von 57° B. (65° T.) gekommen ist, bei der sie von Neuem NO und O in Gestalt von N_2O_3 fixirt.

Mit Auslassung der secundären Reactionen sieht Sorel ebenso wie ich die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure (die Fixirung von Sauerstoff auf Schwefeldioxyd durch salpetrige Säure) als eine der Hauptreactionen an, gefolgt von der Zersetzung dieser Verbindung durch Verdünnung mit Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure. Die Hauptsache, welche die Reaction in diesem oder jenem Sinne lenkt, ist ein Temperaturwechsel. Wir haben gesehen (S. 434), daß die Temperatur nahe an den Bleiwänden wesentlich geringer als im Inneren ist; daher müssen die Gase eine schnelle Rotation um eine fast horizontale Axe einnehmen und jedes kleine Säuretröpfchen muß je nach dem Wechsel der Dampfspannungen zuerst im Inneren concentrirt und näher an der Kammerwand wieder verdünnt werden. Wenn, wie es bei einem speciellen Versuche eintrat, die vorhandene Säure 53° B. (58° T.) oder 67 Proc. H_2SO_4, und die Temperatur an der Wand 75°, im Centrum 90° ist, so beträgt die Dampfspannung jener Säure an der Wand 27 mm (vgl. die Tafel im 6. Cap., S. 122); da die Säure, welche im Centrum der Kammer schwebt, dieselbe Dampfspannung, aber die höhere Temperatur von 90° hat, so muß ihre Concentration nach derselben Tabelle = 73 Proc. H_2SO_4 oder 57° B. (65° T.) sein. Wäre z. B. die Säure nahe an der Wand nur = 64 Proc. H_2SO_4, so würde ihre Dampfspannung = 37,4 mm sein, und die heißere Säure im Centrum würde bei gleicher Spannung 71 Proc. = 56° B. (63,5° T.) enthalten. Eine Anzahl von Sorel an arbeitenden Kammern gemachte Beobachtungen zeigten ihm, daß die oben angenommenen Unterschiede wirklich bestehen, und daß mithin die Annahme einer gleichmäßigen Wasserdampf-

spannung in der ganzen Kammer richtig ist, woraus folgt, daß regelmäßig die Concentration der Säure im Centrum größer als in der Nähe der Wände sein muß, wo die Luftkühlung einwirkt. Da aber eine größere Concentration der Säure die Fixirung von Salpetergasen durch SO_2 und O in Form von SO_5NH, und eine größere Verdünnung die Zersetzung dieser Verbindung in H_2SO_4 und N_2O_3 begünstigt, so folgt daraus, daß die Bildung von SO_5NH hauptsächlich im Inneren und diejenige von wirklicher H_2SO_4 hauptsächlich in der Nähe der Wandungen erfolgt. Die Nähe der Kammerwandung vergrößert mithin die Production, da die dort erfolgende Abkühlung eine Condensation von Wasser, eine Verdünnung der nitrosen Säure und Zersetzung derselben in H_2SO_4 und N_2O_3 verursacht. In geringerem Grade wird dies auch durch die Nähe der Säureschicht auf dem Boden bewirkt, welche kälter und verdünnter als die in dem Inneren schwebende Säure ist. Alles dies wird indirect, aber sicher dadurch erwiesen, daß einige Centimeter von der Kammerwand, wo die Bildung der Schwefelsäure am stärksten sein muß, und ebenso ein wenig oberhalb der Bodensäure sich eine größere Intensität der Säurebildung durch eine Steigerung der Temperatur deutlich macht.

Sowie der Gasstrom dem Ende der Kammer näher kommt, wird er ärmer an SO_2 und die Reactionen werden daher weniger intensiv. Außerdem zeigt die Beobachtung, daß die Temperatur von der Kammermitte bis zu deren Ende im Centrum fast gar nicht und an den Wänden nur um 2° sinkt. Da in dieser Gegend weniger H_2SO_4 entsteht, so ist die Säure im Inneren verdünnter und weniger im Stande, N_2O_3 und SO_2 in Form von SO_5NH zu fixiren, und zwar zu einer Zeit, wo die geringere Menge von SO_2 diese Reaction ohnehin schwieriger macht. Dies erklärt nach Sorel den fast vollständigen Stillstand der Reactionen in dem hinteren Theile der ersten Kammer, wie er von mir und Naef beobachtet worden war, sowie auch die von uns beobachtete Wiederbelebung des Processes in der zweiten Kammer, da die Gase an den Endwänden der Kammern und in den Verbindungsröhren um 20 oder 30° abgekühlt werden. In der That machte eine Kammer, welche auf der Nordseite der freien Luft und auf der Südseite der Ausstrahlung von einer zweiten Kammer ausgesetzt war, an der nördlichen Wand $2^1/_2$ mal so viel und um 1° B. stärkere Säure als an der Südseite.

Es muß ein inniger Zusammenhang zwischen der Temperatur an der Kammerwand, der Salpetrigsäurespannung, der Intensität der Reaction an einem gegebenen Punkte und der äußeren Temperatur bestehen. Für jede Form von Kammern, jeden bestimmten Ort in denselben und jede Geschwindigkeit der Fabrikation muß eine bestimmte Temperatur die günstigste sein; nämlich diejenige, welche weder zu viel noch zu wenig Dampfspannung unter den gegebenen Umständen verursacht. Sowohl wenn die Temperatur zu hoch, als auch wenn sie zu niedrig ist, wird mehr Salpeter als unter normalen Umständen verbraucht [ob durch niedrige Temperatur Schaden entsteht, ist doch zweifelhaft; man vergleiche die Freiberger Erfahrungen, S. 432]. Bei dem „Intensivbetriebe“, wo die Temperatur schon von vornherein höher ist, macht ein Steigen der äußeren Temperatur einen geringeren Unterschied. Neuerdings erklären sich viele (französische) Fabrikanten für diesen Intensivbetrieb, den man durch große Zufuhr von Salpeter und entsprechend geräumige Gay-Lussac- und Gloverthürme hervorbringt, weil

der Zug besser ist und die Anlagekosten geringer sind; aber dies geht nur bei mittelgroßen Kammern an, da sonst die Hitze im Anfang zu hoch steigt. In keinem Falle kann nach Sorel der Kammerraum unter 0,8 cbm für jedes in 24 Stunden verbrannte Kilogramm Schwefel sinken, ohne sowohl dem Kammerblei als auch dem Ausbringen durch die intensive Hitze zu schaden.

Wir sehen, eine wie wichtige Rolle bei Sorel's Ausführungen die Theilung des Kammerraumes in einzelne Kammern spielt. Obwohl ein großer Theil seiner Ansichten noch nicht genau als richtig erwiesen ist, im Besonderen die sich auf die „Spannung" der salpetrigen Säure innerhalb und außerhalb der Schwefelsäure beziehenden, so tragen doch auch diese den Stempel der Wahrscheinlichkeit, und jedenfalls ist es nicht zu bezweifeln, daß die Abkühlungswirkung der Kammerenden- und Verbindungsröhren sehr wichtig ist. Aber Sorel erklärt nicht, warum nach seinen Ausführungen in der zweiten Hälfte der Kammer die Temperatur so wenig sinkt und wenig Säure hier gemacht wird, obwohl doch die Bleioberfläche dieses Theiles der Längswände und der Decke weit größer als diejenige der schmalen Endwände und Verbindungsröhren ist. Dies deutet doch darauf hin, daß die von Sorel ausschließlich betonte Abkühlung nicht der alles entscheidende Factor ist, für den er ihn hält, und daß die von mir vor langer Zeit herangezogene innigere Mischung der gasigen und flüssigen Theilchen in den Verbindungsröhren, sowie auch der Stoß gegen die festen Flächen ebenfalls als mächtige Factoren zur Erklärung der in den Curven (Fig. 254) deutlich gemachten Anomalien anzusehen sind. Bei meinen eigenen, S. 347 ff. erklärten Vorschlägen zur Modification des Kammersystems werden beide Arten von Einflüssen zur Wiederbelebung des Kammerprocesses in Thätigkeit gesetzt, nämlich innige Mischung, Stoß gegen feste Flächen und Verdünnung mit Wasser, welches zu gleicher Zeit abkühlend wirkt.

Unregelmäßiger Betrieb. Salpeterverluste.

Nachdem wir bisher die Bedingungen des normalen Kammerprocesses festgestellt haben, müssen wir auch untersuchen, wie der Proceß unregelmäßig, d. h. fehlerhaft werden kann, was stets zu Verlusten sowohl an Salpeter als an Schwefel führen muß.

Zuweilen erscheint Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) in der letzten Kammer (nie vorher). Lunge und Naef (Chem. Ind. 1884, S. 8) haben gezeigt, daß dies nur dann eintritt, wenn die Zufuhr von Salpeter übermäßig stark ist, ganz unabhängig von dem größeren oder geringeren Ueberschusse von Sauerstoff, von welchem immer weit mehr als nöthig vorhanden ist. In diesem Falle ist die Bildung von Schwefelsäure vor der richtigen Zeit schon zu Ende; in der letzten Kammer ist fast gar kein SO_2 mehr und das N_2O_3, welches nun nicht mehr durch die Reaction 1. aufgenommen werden kann, dissociirt sich allmälig zu NO und N_2O_4, worauf sich das erstere ebenfalls zu N_2O_4 oxydirt. Wenn letzteres die Bodensäure berührt, löst es sich in dieser auf und bildet nitrose Säure und Salpetersäure. Das meiste N_2O_4 geht aber mit dem übrig gelassenen

N_2O_3 in den Gay-Lussacthurm; da aber der Raum dieses Thurmes nur auf normale Beanspruchung berechnet ist, so kann er nicht mehr alle Salpetergase zurückhalten und entläßt einen Theil derselben in Form von rothen Dämpfen in die Luft, wodurch ein entsprechender Salpeterverlust entsteht.

Retter (Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 10) konnte bei seinen recht genauen Untersuchungen an einem Einkammersysteme selbst am Ende desselben unter keinen Bedingungen N_2O_4 nachweisen, und schließt daraus, daß die zu dessen Bildung führenden Ausnahmsbedingungen bei einem Einkammersysteme überhaupt gar nicht zu erreichen sind.

Weit ernstere Folgen hat ein Mangel an Salpeter (vergl. siebentes Capitel, S. 422). In diesem Falle ist die Schwefelsäurebildung zu langsam und es ist zu viel SO_2 in dem hinteren Theile der Kammern, wodurch eine Denitrirung der SO_5NH nach Gleichung 10. (S. 561) am unrechten Orte stattfindet. Es bildet sich viel NO; die Kammern werden hellgelb oder in extremen Fällen grau, und die Temperatur ist entweder höher oder niedriger, als für diesen Punkt normal ist. In Folge des relativen Wasserüberschusses wird die Bildung des Zwischenproductes SO_5NH bedeutend erschwert; das NO bildet jetzt mit Sauerstoff und Wasser Salpetersäure, die auf den Boden sinkt, sich unverändert in der Kammersäure löst und somit dem Kammerproceß entzogen wird. Solche Säure zeigt nicht „Salpeter" im Sinne des Praktikers; d. h. sie giebt beim Zusatz von Wasser keine gelben Dämpfe, weil sie wenig SO_5NH enthält; dabei kann sie aber so viel Salpetersäure enthalten, daß das Kammerblei erheblich angegriffen wird. Das Stickoxyd, welches in den Gay-Lussacthurm übergeht, wird dort von der Schwefelsäure nicht aufgenommen, da in Folge der großen Menge von verdünnendem Stickstoff keine Wirkung auf SO_2 und O eintritt, und oben entweichen sowohl NO als SO_2, also ein doppelter Verlust. Eine dritte Verlustquelle ist die Bildung von Stickoxydul, N_2O, für welche die Bedingungen nunmehr in viel höherem Grade als bei normalem Betriebe bestehen (siehe unten). Alles dies führt sofort zu einem schlechten Ausbringen an Schwefelsäure und großem Salpeterverlust, und da dies sofort auf den Kammerproceß zurückwirkt, indem das schwebende Capital von Sauerstoffüberträgern sich mit fortschreitender Geschwindigkeit vermindert, so ist es nicht zu verwundern, daß der Zustand der Kammern immer schlechter wird. Jeder Praktiker wußte längst, und Eschellmann hat darauf im Einzelnen hingewiesen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 136), daß man, wenn es aus irgend welcher Ursache an Salpeter gefehlt hat, den mehrfachen Betrag des ursprünglich fehlenden oder „ersparten" Salpeters einführen muß, um die „Krankheit" der Kammern, wie manche es nennen, wieder zu heilen.

Ein anderer Weg, auf dem Salpeter verloren gehen kann, ist die Bildung von Stickoxydul, N_2O. Wir haben im dritten Capitel (S. 136) gesehen, daß diese eintreten kann, wenn NO (oder N_2O_3) mit SO_2 in Gegenwart von Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft. Die Reaction kann dann wie folgt vor sich gehen:



11. $SO_2 + 2NO + H_2O = H_2SO_4 + N_2O.$

Es ist nicht unmöglich, daß unter ganz besonders ungünstigen Umständen die Reduction sogar bis zur Bildung von elementarem Stickstoff oder von Ammoniak fortschreiten kann; aber dies tritt augenscheinlich nur ganz ausnahmsweise und in ganz und gar unwesentlicher Menge ein, während die meisten Chemiker annehmen, daß sich Stickoxydul selbst bei normalem Betriebe an den Stellen bildet, wo Wasser und Schwefeldioxyd in localem Ueberschusse sind. Ein positiver Beweis hierfür durch Nachweisung der Gegenwart von N_2O in Kammergasen ist noch nicht gegeben worden; in der That würden dies die uns bisher zu Gebote stehenden analytischen Methoden kaum zulassen.

Unleugbar ist in keinem Falle die Wiedergewinnung der bei der Schwefelsäurefabrikation bethätigten Stickstoffoxyde vollständig. Selbst mit den besten Salpetergasaufhaltern und Denitrirungsapparaten und bei der bestmöglichen Betriebsführung ist der Verlust niemals unter 2 Thln. $NaNO_3$ auf 100 Thle. verbrannten Schwefel, meist aber darüber; der gewöhnliche heutige Durchschnittsverlust dürfte näher an 4 Thln. Salpeter sein. Die Quellen dieses Salpeterverlustes sind verschiedene, und lassen sich in mechanische und chemische unterscheiden. Mechanische Verluste entstehen durch unvollständige Absorption von N_2O_3 oder N_2O_4 in dem Gay-Lussacthurme, durch den regelmäßigen geringen Salpetergehalt aller dem Proceß zum Gebrauch oder Verkauf entzogenen Schwefelsäure und durch zufällige Lecke aus den Arbeitsthüren, Kammern u. s. w. Chemische Verluste werden verursacht durch die Reduction der Stickstoffoxyde unter den Zustand hinab, in dem sie wieder oxydirt oder im Gay-Lussacthurme absorbirt werden können. Meist schreibt man diesen chemischen Verlust einer Reduction der Stickstoffoxyde bis auf den Zustand von Stickoxydul oder selbst elementaren Stickstoff, nach Raschig auch auf den von Ammoniak zu; aber letzteres findet sich nach Raschig's eigenen Angaben nur unter ganz außergewöhnlichen Umständen und braucht für gewöhnliche Fälle nicht in Betracht gezogen zu werden. Daß eine Reduction zu N_2O wirklich unter gewissen Umständen, nämlich bei Ueberschuß von SO_2 und Wasser, eintreten kann, ist von R. Weber und mir nachgewiesen worden (S. 136); vermuthlich treten diese Umstände bis zu einem gewissen Grade in jeder Bleikammer ein, aber überall eher als im Gloverthurme, wo man eine Zeit lang gerade die Ursache solcher Verluste suchte (S. 519). Es ist indessen ganz und gar unsicher, in was für einem Verhältnisse zu einander die mechanischen und chemischen Verluste stehen, und die merkwürdigsten Meinungsverschiedenheiten bestehen in dieser Beziehung. Manche Chemiker behaupten, daß die mechanischen Verluste, insbesondere die durch unvollkommene Absorption im Gloverthurme verursachten, weitaus die wichtigsten Verlustquellen von Salpeter seien (Lunge und Naef, Chem. Ind. 1884, S. 11; Benker, Sorel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 279); Andere sind entgegengesetzter Meinung. Es scheint mir nutzlos, diese Controverse ins Einzelne zu verfolgen, da ein abschließender Beweis von keiner der beiden Seiten gegeben worden ist, und wir wollen nur einige andere hierauf bezügliche Literaturangaben machen: Hurter, Davis, Jackson, Mactear, Cox und Lunge im 39. Bande der „Chemical News" (S. 170, 193, 205, 215, 227, 232, 237, 249); Eschellmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 134); Hamburger (ebend. 1889, S. 167).

Es ist eine Thatsache, daß durch Vergrößerung der Gay-Lussacthürme über das früher übliche Maß hinaus der Salpeterverlust erheblich vermindert werden kann, worauf an seinem Orte (S. 465 f.) hingewiesen worden ist. Aber es scheint, als ob die praktische Grenze in dieser Richtung schon erreicht worden sei, wenn die Gay-Lussacthürme bei gewöhnlicher Koksfüllung einen Inhalt von 2 oder höchstens 3 Proc. des Kammerraumes haben. Eine weitere Zugabe von Absorptionsraum bewirkt nur noch eine ganz unbedeutende Salpeterersparniß. Die Ursache hiervon ist jedenfalls die von Bailey (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 92) erwähnte, daß nämlich der Löslichkeitscoefficient von N_2O_3 in Schwefelsäure durch die enorme Verdünnung mit Sauerstoff und Stickstoff in den Austrittsgasen entsprechend stark verringert wird, weshalb eine absolut vollständige Absorption des N_2O_3 ein Ding der Unmöglichkeit ist. Auch hat Sorel (a. a. O.) durch Beobachtung und Rechnung in ähnlicher Weise gefunden, daß in einem speciellen Falle die Austrittsgase nothwendigerweise Salpetrigsäure im Betrage von 3,09 Proc. $NaNO_3$ auf den Schwefel mit fortnehmen mußten, d. h. mehr als die am besten arbeitenden Fabriken überhaupt verbrauchen. Allerdings weisen directe Analysen der Austrittsgase in den meisten Fällen nur einen Theil (ein Drittel oder ein Viertel) des Salpeterverlustes nach; aber das kann einfach an der unvermeidlichen Unvollkommenheit der analytischen Methoden liegen, da es äußerst schwer oder vielmehr unmöglich ist, sämmtliches N_2O_3 oder N_2O_4, das mit seinem zehntausendfachen Volum oder noch mehr von anderen Gasen verdünnt ist, in Absorptionsröhren zurückzuhalten. Jede auf die Analyse von Austrittsgasen gegründete Betrachtung ist daher äußerst unsicher, wenn sie erweisen will, daß der Verlust aus dieser Quelle zu klein ist, um ohne die Annahme eines erheblichen chemischen Verlustes auszukommen.

Noch schwerer als N_2O_3 ist es, NO zu bestimmen, wenn es mit einem sehr großen Ueberschusse von anderen Gasen gemengt ist, und daher sind Schlüsse der eben erwähnten Art noch unsicherer. Der Verlust von NO kann theils als ein mechanischer, theils als ein chemischer angesehen werden. Ersteres ist der Fall, weil das von den Kammern selbst herkommende NO nur auf mechanischem Wege der Oxydation zu N_2O_4 und darauf folgenden Absorption im Gay-Lussacthurme entgangen ist. Aber der Verlust muß als chemischer angesehen werden, wenn das NO im Gay-Lussacthurme selbst durch irgend welche Reductionswirkung aus der Nitrose entstanden ist. Wir haben gesehen, daß eine solche Wirkung durch einen zufälligen Ueberschuß von SO_2 entstehen kann (S. 506 f.); aber dies geschieht nur ausnahmsweise in irgend erheblichem Grade, obwohl es möglich ist, daß die auch bei regelmäßigem Betriebe immer in den Austrittsgasen enthaltene SO_2 selbst bei ihrer äußerst geringen Menge doch noch eine gewisse reducirende Wirkung im Gay-Lussacthurme ausübt. Hjelt (Dingl. polyt. Journ. **226**, 174; vergl. 1. Aufl. dieses Buches, S. 570) schrieb einen gewissen Salpeterverlust, im Betrage von 0,12 $NaNO_3$ auf 100 H_2SO_4, der Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure im Gay-Lussacthurme zu und Davis (Chem. News **37**, 155) ging in dieser Beziehung noch weiter, hielt aber später seine Ansicht nicht mehr aufrecht, während Hjelt's Beobachtung für eine ganz ausnahmsweise angesehen werden muß, nach den mir von Dr. Th. Ernst in Lehrte brieflich mitgetheilten

Beobachtungen. Augenscheinlich spielt die arsenige Säure eine äußerst geringe Rolle in dieser Sache.

Eine wichtigere Rolle bei dem Salpeterverluste spielt jedenfalls die Koksfüllung der Gay-Lussacthürme. Ich habe schon vor längerer Zeit (S. 148) gezeigt, daß der Koks alle in den Gay-Lussacthurm in Form von N_2O_4 hineinkommende Salpetersäure reducirt, so daß die unten herauskommende Nitrose immer nur N_2O_3 enthält. Neuerdings (ebend.) habe ich dann gezeigt, daß auch Nitrosylschwefelsäure selbst durch Koks unter Entweichen von NO zersetzt wird. Diese Wirkung wird durch höhere Temperatur ungemein verstärkt, und dies kann einer der Gründe sein, warum es sich empfiehlt, sowohl die Gase als auch die Absorptionssäure möglichst abzukühlen. Es spricht auch für die Füllung der Gay-Lussacthürme mit nicht reducirbarem Material (S. 469).

Ich habe schon oben (S. 508) darauf hingewiesen, daß das aus diesem oder jenem Grunde aus dem Gay-Lussacthurme entweichende Stickoxydgas wohl jedenfalls noch zurückzuhalten wäre, wenn man es mit Ueberschuß von Sauerstoff (der wohl immer ohnehin in den Austrittsgasen noch genügend vorhanden ist) und Wasser zusammenbringt, also die Gase vor dem Austritt in die Luft oder den Kamin noch in einem kleinen Koksthurme oder besser Plattenthurme mit Wasserspeisung behandelt. Man wird hierdurch sicher noch mehr Salpeter als bisher sparen können.

Man hat Berechnungen angestellt über die Zeit, welche die Gase in den Kammern verbleiben, ehe die Fabrikation der Schwefelsäure beendigt ist. Dieser Gegenstand ist in der 1. Aufl. dieses Buches, **1**, 425 ff. ausführlich behandelt; hier sei nur angeführt, daß nach Berechnungen von Schwarzenberg die Gase in $5^3/_4$ Stunden durch die Kammern gehen, während Bode auf $3^3/_4$ Stunden kommt, und ich selbst (bei Annahme eines Kammerraumes von 1,2 cbm pro 1 kg Schwefel und Eintrittsgasen von 8 Proc. SO_2) auf $2^3/_4$ Stunden komme. Es ist dort auch berechnet, daß bei einem Verbrauche von 4 Thln. Natronsalpeter auf 100 Thle. verbrannten Schwefel das Salpetergas 130 mal seine Sauerstoff übertragende Wirkung ausübt, ehe es in einer oder der anderen Form verloren geht. Sorel berechnet, daß bei einem mit „Intensivbetrieb“ arbeitenden Systeme, mit nur 0,7 cbm Kammerraum auf 1 kg Schwefel (im Winter), die Gase schon in 1 Stunde 34 Minuten durch die Kammer hindurchgehen.

Zehntes Capitel.

Reinigung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure des Handels, wie sie in den Bleikammern gewonnen wird, enthält stets eine Anzahl von Verunreinigungen, welche zum Theil von dem angewendeten Rohmateriale, besonders bei Kies, zum Theil von dem Salpeter, dem Wasser, den Bleikammern, dem Gloverthurme etc. stammen. Da sie, wenn überhaupt auf fabrikmäßigem Wege, in dem Stadium gereinigt werden muß, auf dem wir jetzt angekommen sind, nämlich als Kammersäure, vor ihrer weiteren Concentration, so werden wir diesen Gegenstand jetzt behandeln, obwohl in der großen Mehrzahl der Fabriken eine Reinigung der Kammersäure nicht stattfindet und nicht stattzufinden braucht. Wir werden des Zusammenhanges wegen dabei auch die Darstellung ganz reiner, destillirter Schwefelsäure beschreiben, obwohl diese schon die fabrikmäßige, erst später zu beschreibende Concentration der Säure voraussetzt.

Die wesentlichen Verunreinigungen der Kammersäure können sein: Arsensäure, arsenige Säure, Antimonoxyd, Selen, Thallium, Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Kalk, Thonerde, Alkalien; schweflige Säure, Salpetersäure, salpetrige Säure, organische Substanzen.

Nach Kuhlemann (Wagner's Jahresb. f. 1872, S. 253) enthielt z. B. die Schwefelsäure zweier Harzer Hütten auf 100 g SO_3:

	a.	b.
Arsen . .	0,0088 g	0,0174 g
Antimon	0,0394 „	Spur
Kupfer .	0,0013 „	„
Eisen . .	0,0081 „	nicht bestimmt
Zink . . .	0,0087 „	„
Blei . . .	Spur	0,0231 g

Nach Bräuning (Preuß. Zeitschr. für Berg- etc. Wesen 1877, S. 142) enthält die 50grädige (= 53° D.) Säure zu Oker im Harz im Durchschnitt 0,05 Proc. Arsen und 0,008 Proc. Antimon.

Nach freundlicher Auskunft der königl. Hüttenverwaltung in Freiberg enthält die Kammersäure daselbst meist 0,02, zuweilen aber bis 0,14 Proc. Arsen.

Selen ist in der Schwefelsäure von Kuhlemann, Scheurer-Kestner, Lamy u. A. gefunden worden (Wagner's Jahresb. f. 1872, S. 266); vergl. auch Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 157) und Lunge (Chem. Ind. 1883, S. 128); sein Vorkommen im Flugstaube und Kammerschlamme ist allbekannt.

Die meisten dieser Substanzen kommen theils in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie schädlich wirken könnten, theils sind sie für die allermeisten Verwendungen der Schwefelsäure ohne allen Einfluß; das Blei z. B. fällt schon bei der Verdünnung der Schwefelsäure fast ganz heraus, das Eisen bei ihrer Concentration in der Platinblase ꝛc. in Form von rosafarbenen Krystallen oder von weißlichen Krusten von wasserfreiem Ferrisulfat. Von größerer Wichtigkeit ist nur in manchen Fällen die Entfernung des Arsens, besonders bei gewissen daran sehr reichen Kiesen, und diejenige der Stickstoffverbindungen; letzteres, wenn die Schwefelsäure in Platingefäßen concentrirt werden soll.

Wesentlich ist schon die mechanische Klärung der Schwefelsäure, wobei geringe Mengen von Bleisulfat und namentlich auch von Selen eine anscheinend sehr bedeutende Trübung hervorrufen können. Schon die Einrichtung guter Flugstaubkammern bewirkt eine bedeutende Verbesserung in dieser Beziehung. Um die für die Concentration bestimmte Schwefelsäure, bei der die Trübung besonders lästig ist, zu klären, läßt man sie am besten durch mehrere Kammern hindurchfließen, und legt manchmal auf dem Boden der Hauptkammer noch Zickzackcanäle an, wodurch die suspendirten Theilchen sich großentheils absetzen. Man kommt so im Großen bis auf einen Rückstand von nur 3 mg im Liter. Auch die Einrichtung einer kleinen Vorkammer wirkt natürlich günstig in dieser Beziehung. Weit gründlicher aber wirkt die in Griesheim getroffene Einrichtung eines besonderen, mit Kieselsteinen gefüllten Thurmes, der zwischen dem Gloverthurme und der ersten (Haupt-) Kammer eingeschaltet ist, um als Staubfänger zu dienen. Dampf wird dort nicht zugeführt; die sich condensirende Säure zeigt 40 bis 43° B. (38 bis 42° D.) und die in der Hauptkammer gemachte Säure ist so gut wie völlig frei von Flugstaub.

Blei, Eisen (und Arsen) soll man durch Elektrolyse entfernen können (Journ. of the Franklin Institute V, 65). Blei wird nach Teed durch Salzsäure entfernt (Engl. Pat. Nr. 17612, 1887).

Reinigung der Schwefelsäure von Arsen.

Das Arsen findet sich nur selten und immer nur spurenweise in solcher Schwefelsäure, welche aus Rohschwefel dargestellt ist, und es wird in der That noch heutzutage die meiste Säure aus Rohschwefel speciell für solche Zwecke fabricirt, welche arsenfreie Säure beanspruchen. Dagegen enthalten die meisten Pyrite Arsen, und die aus ihnen gewonnene Säure ist daher auch stets arsenhaltig, aber in sehr verschiedenem Grade, je nach dem Arsengehalte des Pyrites selbst und nach der Art der Fabrikation.

Der Arsengehalt der Pyrite selbst wird ungemein verschieden angegeben; während die meisten Analysen der gangbaren Erze davon nur „Spuren" bis zu Bruchtheilen eines Procentes anführen, will H. A. Smith gerade in den am meisten gebrauchten Sorten größere Mengen davon aufgefunden haben, nämlich im westphälischen Erze 1,878, im belgischen 0,943, im spanischen 1,651, im portugiesischen 1,745, im norwegischen 1,649 bis 1,708 Proc. arsenige Säure. Diesen Untersuchungen ist nicht ganz zu trauen, da sie von sämmtlichen übrigen

sehr abweichende Resultate ergeben haben. Ebenso wenig können wir seine Arsenbestimmungen in den verschiedenen Producten der Sodaindustrie, in welche das Arsen durch die Schwefelsäure hinein kommt, als richtig annehmen, da sie unglaublich hohe Zahlen ergeben (Einzelheiten in der ersten Ausgabe dieses Buches, 1, 462).

Hjelt (Dingl. polyt. Journ. 226, 174) fand im westphälischen Kies (von Meggen) nur 0,30, im norwegischen nur Spuren, im spanischen durchschnittlich 0,91 Proc. As. Bei Anwendung des letzteren fand er in den Abbränden 0,19 Proc., in dem Sulfat gar nichts, in der Salzsäure: a) Pfannensäure 23° B. (19° D): 0,066 Proc.; b) Herdsäure von 20° B. (16° D.): 0,014 Proc. As. Letztere enthält weniger, weil das Chlorarsen meist schon in der Pfanne fortgeht. In der Schwefelsäure selbst, die mit demselben spanischen Pyrit fabricirt war, fand er:

Kammersäure	0,202 Proc. As,	davon	0,040	Proc.	als	As_2O_5
Gloverthurmsäure . . .	0,331 „ „	„	0,041	„	„	„
Gay-Lussacthurmsäure . .	0,341 „ „	„	0,132	„	„	„
Säure der letzten Kammer .	0,019 „ „					

Der höhere Gehalt der Gloverthurmsäure stammt von dem Arsengehalte der Gase; der Zuwachs an Arsensäure im Gay-Lussacthurme stammt natürlich von der oxydirenden Wirkung der Nitrose her.

Nach Davis (Chemical News 37, 155) soll im Gloverthurme sämmtliche Arsensäure durch die Röstgase zu arseniger Säure reducirt und im Gay-Lussacthurme wiederum alles zu Arsensäure oxydirt werden. Seine Bestimmungen sind aber jedenfalls ganz unzuverlässig; sowohl Hjelt beweist dies, als auch viele eigene Analysen, in welchen ich stets beide Oxydationsstufen des Arsens neben einander nachgewiesen habe.

Filhol und Lacassin fanden in drei Sorten „reiner" käuflicher Schwefelsäure pro Kilogramm: 1,2870 g — 0,5691 g — Spuren von arseniger Säure (Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 212). Anderweitige Bestimmungen des Arsengehaltes käuflicher Schwefelsäure nach Schnebermann, Kerl, Filhol etc. siehe unten; Kuhlemann's und Bräuning's Angaben sind schon oben angeführt worden.

Natürlich wird selbst bei gleichem Rohmateriale der Arsengehalt der Schwefelsäure sehr verschieden sein, je nachdem z. B. der Gascanal von den Pyritöfen zu den Kammern mehr oder weniger Gelegenheit zur Absetzung von arsenreichem Flugstaub bietet. Bei Anwendung eines Gloverthurmes enthält die Schwefelsäure weniger Arsen, weil ein großer Theil desselben sich unten in dem Thurme als Schlamm absetzt.

Zu Freiberg, wo gemischte Erze mit 2 bis 2,5 Proc. Arsen verhüttet werden, wird beinahe 97 Proc. des gesammten Arsens in den großen und gut gekühlten Flugstaubkammern, welche S. 274 beschrieben worden sind, verdichtet, so daß die Säure meist nur 0,02 Proc., nur ausnahmsweise bis zu 0,14 Proc. As enthält, während früher 0,25 oder selbst 0,5 Proc. As darin vorkam.

Eine Reinigung der Schwefelsäure von Arsen geschieht wohl nie, wenn sie für Soda- oder Düngerfabrikation etc. gebraucht wird, und für die meisten

Fälle, wo es darauf ankommt, sie arsenfrei zu haben, kaufen die Consumenten die aus Rohschwefel erzeugte Säure.

Ein Arsengehalt der Schwefelsäure ist freilich für die meisten Verwendungen derselben unschädlich, z. B. gänzlich unschädlich für Superphosphat und für Sulfat, das in der Soda- oder Glasindustrie verwendet werden soll. Im letzteren Falle geht allerdings das Arsen größtentheils in die Salzsäure über, und muß auch dort verfolgt werden. Bei derjenigen Salzsäure, welche zur Chlorentwickelung benutzt wird, schadet das Arsen nicht; denn obwohl es jedenfalls wenigstens zum Theil mit in den Chlorkalk gelangt, so wird es bei dessen Benutzung dann als unlösliches und unschädliches Calciumarseniat auftreten. Um so schädlicher ist ein Arsengehalt in solcher Schwefelsäure oder Salzsäure, welche in den Nahrungsgewerben irgend welcher Weise verwendet wird, also z. B. bei der Fabrikation von Stärkezucker, für die Gährung von Melasse, für Preßhefe, zum Auswaschen der Wiederbelebungsknochenkohle der Zuckerfabriken &c. A. W. Hofmann hat über einen Vergiftungsfall berichtet, wobei Brot dadurch arsenhaltig wurde, daß man dessen Aufgehen durch Soda und arsenhaltige Salzsäure beförderte. Von medicinischem Gebrauche zu sprechen ist gar nicht erst nöthig, da man dabei nie rohe Schwefelsäure und Salzsäure oder Präparate daraus anwenden sollte.

Aber auch für manche rein technische Zwecke ist ein Arsengehalt der Schwefel- (resp. Salz-)säure unstatthaft; schon zur Bereitung mancher Farben, zum Verzinnen von Eisenblech &c. (die mit arsenhaltiger Schwefelsäure gereinigten Eisenbleche bekleiden sich hier und da mit Flecken von reducirtem Arsen und nehmen an diesen Stellen kein Zinn an; nach Gossage, in Hofmann's Report by the Juries 1862, p. 12); dann aber namentlich auch wieder zur Darstellung von Präparaten, welche ihrerseits als Genuß- oder Arzneimittel dienen, und in welche ein Theil des Arsens übergehen könnte. Dazu gehören Weinsäure, Citronensäure, Phosphorsäure, Schwefelmilch, Goldschwefel &c. Selbst in Döbereiner'schen Zündmaschinen darf man keine arsenhaltige Säure anwenden, weil der dabei sich entwickelnde Arsenwasserstoff den Platinschwamm bald unbrauchbar macht. Man hat auch bemerkt, daß das mit stark arsenhaltiger Schwefelsäure aus Gaswasser gewonnene Ammoniumsulfat gelb wird, indem sich dabei jedenfalls Schwefelarsen bildet. Daß man auch gefunden haben will, daß arsenhaltige Schwefelsäure für den Deacon'schen Chlorproceß sehr störend wirkt, wird bei der Beschreibung dieses Processes erwähnt werden.

Es ist daher in manchen Fällen für die Producenten von Wichtigkeit, ihre Säure, welche sonst zu stark arsenhaltig wäre, marktfähiger zu machen, und sind daher eine Menge von Reinigungsmethoden vorgeschlagen worden. Absolut arsenfrei bekommt man dabei freilich die Säure nicht, aber doch hinreichend für alle praktischen Zwecke. Bloxam (Pharm. Journ. [2] 3, 606; Chem. Centralblatt 1862, S. 592; Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 205) fand bei Anwendung des von ihm angegebenen elektrolytischen Verfahrens zur Auffindung von Arsen nicht nur, daß alle als chemisch rein verkauften Sorten Spuren davon enthalten, sondern auch, daß man überhaupt auf keinem Wege absolut arsenfreie Säure erhalten könne, außer wenn sie aus reinem Schwefligsäure- und Stickoxydgas in

Glasapparaten, mit Vermeidung aller Kautschuk- und Korkverbindungen, bei niedriger Temperatur dargestellt war; auch die Gase mußten in der Kälte oder bei sehr mäßiger Wärme entwickelt werden.

Folgende Methoden sind zur Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure angewendet worden.

1. Destillation der Schwefelsäure (Bussy und Buignet, Dingl. polyt. Journ. **162**, 454; Wagner's Jahresb. f. 1864, S. 159) soll zum Ziele führen, und zwar viel vollständiger als Fällung mit Schwefelwasserstoff, wenn das Arsen in Form von Arsensäure vorhanden ist, welche dann vollständig im Destillationsrückstande bleibt; wenn aber arsenige Säure vorhanden ist, so geht diese mit über. Da nun die käufliche Säure auch letztere zu enthalten pflegt, so soll man sie mit Salpetersäure behandeln, um alles Arsen in Arsensäure überzuführen, dann die Säure mit etwas Ammoniumsulfat mischen, zur Zerstörung der salpetrigen Säure, und destilliren. Dabei soll das Arsen vollständiger als durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelbarium entfernt werden, und es wird zugleich die in diesem Falle nothwendige Verdünnung der Schwefelsäure vermieden. Freilich ist die Destillation der Schwefelsäure eine in der Großindustrie bisher noch gar nicht eingeführte Operation, und das Verfahren auf die Reinigung der Kammersäure überhaupt nicht anwendbar.

Nach Blondlot (Compt. rend. **58**, 76; Dingl. polyt. Journ. **172**, 457) ist die Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak bedenklich, weil bei Ueberschuß davon wieder Arsensäure reducirt werden kann, und er empfiehlt deshalb, die Säure mit etwas Braunstein oder Kaliumpermanganat zu erhitzen. Freilich behaupten, im Widerspruche mit Blondlot, Bussy und Buignet (Compt. rend. **58**, 981), daß nach directen Versuchen Ammoniumsulfat im Ueberschuß nicht reducirend auf Arsensäure einwirke. Nach Lyte (Chem. News **9**, 172; Chem. Centralbl. 1864, S. 688; er wird manchmal als „Maxwell" citirt, was nur sein Vorname ist!) ist zwar die Angabe von Bussy und Buignet richtig, daß Arsen nur dann mit überdestillirt, wenn es als arsenige Säure vorhanden ist; aber um von Anfang an ein völlig reines, von Stickstoffverbindungen freies Product zu erhalten, setzt er der Schwefelsäure, zur Zerstörung der letzteren, 1/4 bis 1/2 Proc. Oxalsäure zu, erhitzt in einer Porcellanschale unter Umrühren auf 110°, läßt auf 100° abkühlen, und setzt dann Kaliumbichromat in Pulver oder schwefelsaurer Lösung zu, bis das Grün in Gelbgrün übergegangen ist und die Gegenwart freier Chromsäure anzeigt. Es ist dann alles Arsen in Arsensäure übergegangen und beim Destilliren erfolgt dann von Anfang an ein völlig reines Product. Uebermangansaures Kalium ist ebenso anwendbar, aber theurer.

Ueber das Verfahren von Menzies wird im nächsten Capitel berichtet werden.

2. Entfernung des Arsens als Arsenchlorür, welches schon bei 125° siedet, also beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigt, lange ehe die Schwefelsäure zum Sieden gekommen ist; man kann dieses Verfahren auch ohne Verdünnung derselben anwenden. Zu diesem Zwecke haben Otto und Löwe Erhitzen der Säure mit Kochsalz vorgeschlagen (Dingl. polyt. Journ. **132**, 205); Graeger Erhitzen mit Chlorbarium (ebend. **155**, 236; Wagner's Jahresb. f. 1860, S. 174),

wobei die Einwirkung nicht so stürmisch sein soll; Buchner empfahl 1845 einen Strom salzsaures Gas in siedende Schwefelsäure einzuleiten, und das salzsaure Gas nachher durch Erhitzen in freier Luft zu verjagen. Bussy und Buignet haben freilich bewiesen, daß man dadurch keine arsenfreie Säure erhält; Buchner führt dies aber (Chem. Centralbl. 1864, S. 600; Wagner's Jahresb. f. 1864, S. 161) darauf zurück, daß eben das Arsen auch als Arsensäure vorhanden sein könne, und behauptet, daß man völlig arsenfreie Säure bekomme, wenn man die Arsensäure in der Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kohle reducire, was durch die sich dabei entwickelnde schweflige Säure geschieht; dies kann sogar gleichzeitig mit dem Einleiten des salzsauren Gases stattfinden. Wenn Buchner's Angabe richtig ist, so erspart sie die höchst lästige Destillation. Nach Schwarz (Breslauer Gewerbebl. 1864, Nr. 7; Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 232) erhitzt man die Säure längere Zeit mit 1 Proc. Kochsalz und 1/4 Proc. Kohlenstaub unter einem gut ziehenden Schornstein, was auf dasselbe herauskommt und bequemer scheint, aber in der größeren Praxis bedeutende Mißstände mit sich führt; bei verdünnter Säure gelingt der Proceß nicht vollständig, und beim Einbringen des Kochsalzes in concentrirte Säure findet leicht Bruch der Glasretorten statt. Nach Tod (Liebig's Jahresb. 1856, S. 292) genügt beim Einleiten von Salzsäure schon Erhitzen auf 130 bis 140°; bei Anwendung von Kochsalz muß aber auf 180 bis 190° erwärmt werden, um das Arsenchlorür auszutreiben. Selmi (Berl. Ber. 1880, S. 206) verdünnt die Säure mit ihrem halben Volum Wasser, setzt etwas Chlorblei zu und destillirt die erste Portion ab, in der sich alles Arsen als $AsCl_3$ vorfindet. Hager (Chem. Zeit. Rep. 1888, S. 234) wiederholt diesen Vorschlag, mit dem Zusatze, daß der als zweckmäßig vorgeschlagene Zusatz von Chloroform zu gefährlichen Explosionen führen könne.

3. Fällung des Arsens als Schwefelarsen. Dieses ist die einzige im fabrikmäßigen Maßstabe ausführbare Operation, bei welcher man zugleich den Vortheil hat, daß neben dem Arsen noch verschiedene andere Verunreinigungen (Blei, Antimon, Selen) gefällt und andere zerstört werden (schweflige Säure, salpetrige Säure, Salpetersäure). Unter allen Umständen muß die Fällung bei nicht zu großer Concentration der Säure vorgenommen werden; durch zu concentrirte Schwefelsäure wird der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegt (z. B. nach der Gleichung $3H_2S + SO_4H_2 = 4H_2O + 4S$); man muß also die Säure nur im Zustande von Kammersäure anwenden, wo möglich nicht über 50° B. Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so erfolgt seine Fällung viel langsamer, als wenn es als arsenige Säure existirt.

Man könnte es für das einfachste halten, den Schwefelwasserstoff sich in der Flüssigkeit selbst erzeugen zu lassen, und wollen wir zuerst die darauf hinzielenden Methoden und Vorschläge betrachten.

a) Fällung mit Schwefelbarium nach dem Vorschlage von Dupasquier 1845. Dieses Verfahren wird in Chessy factisch ausgeführt (Hofmann, Report by the Juries 1862, p. 12), und ist auch in den meisten anderen französischen Fabriken, welche überhaupt eine Reinigung der Säure vornehmen, in Gebrauch. Dabei bilden sich Bariumsulfat und Schwefelwasserstoff, welcher im statu nascendi gerade sehr energisch wirkt; auch hat das Verfahren den großen

Vortheil, nichts Lösliches in der Säure zurückzulassen. Man hat dagegen eingewendet, daß das Schwefelbarium rein sein und kein Bariumthiosulfat enthalten dürfe, weil sonst die bekannte Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, mit Ausscheidung von Wasser und Schwefel, vor sich geht; indessen ist dies unbegründet, weil auch das Bariumthiosulfat das Arsen als Schwefelarsen niederschlägt (siehe unten) und erst bei einem Ueberschusse davon, den man ohnehin vermeiden soll, die obige Reaction eintreten würde.

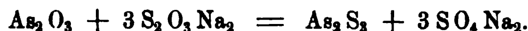
b) Schwefeleisen kann man nur in solchen Fällen anwenden, wo der Eisengehalt gar nichts schadet, also z. B. für Säure zum Verzinnen von Eisenblech, zum Verzinken (Galvanisiren) desselben 2c. Seine Anwendung ist daher sehr beschränkt.

c) Schwefelnatrium ist viel allgemeinerer Anwendung fähig, obwohl es ebenfalls der Säure einen fremden Bestandtheil, Natriumsulfat, zuführt, da dieses für die meisten Verwendungen der Säure unschädlich ist. Man kann es leicht durch Reduction von Sulfat mit Kohle darstellen und der zu reinigenden Schwefelsäure so lange zusetzen, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Das Filtriren des Niederschlages erfolgt ganz wie unten ausführlicher beschrieben (H. A. Smith in Bode's Uebersetzung, S. 20).

d) Rohes Schwefelcalcium (Sodarückstand) kann genau ebenso wie Schwefelnatrium angewendet werden, mit demselben Nachtheil, daß man fremde Substanzen in die Säure einführt.

e) Schwefelammonium wird von Thomson (Engl. Pat. Nr. 6215, 1884) zur Niederschlagung von Arsen und Antimon, und zu gleicher Zeit zur Zerstörung der salpetrigen Säure in Kammersäure empfohlen. Er filtrirt die Säure dann über fein vertheiltes Blei.

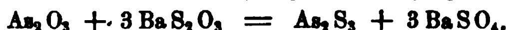
f) Natriumthiosulfat oder Bariumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron oder Baryt) werden sehr empfohlen; das letztere ist zwar natürlich kostspieliger, läßt aber wiederum keinen löslichen Körper in der Säure. Die dabei ins Spiel kommende Reaction ist folgende:



$$As_2O_3 + 3\,S_2O_3Na_2 = As_2S_3 + 3\,SO_4Na_2.$$

Nach W. Thorn (Dingl. polyt. Journ. **217**, 495) wird das Natriumthiosulfat in mehreren Fabriken factisch angewendet, indem man Kammersäure von 50° B. (53° D.) auf 70 bis 80° erwärmt und mit der erforderlichen Menge des Reagenses in Lösung oder als Pulver gut durchrührt. Das Schwefelarsen scheidet sich in Flocken aus, welche sich bald zusammenballen und auf den Boden des Behälters sinken; man zieht die klare Säure ab und reinigt neue Quantitäten in demselben Behälter, bis man endlich zu viel Schwefelarsen am Boden hat, worauf man es entfernt und auswäscht. Die Ausführung ist äußerst einfach, und wenn ein Ueberschuß an dem Reagens vermieden wird, so tritt nur wenig schweflige Säure auf. Der durchschnittliche Arsengehalt der Kammersäure von 50° B. betrug in einer Fabrik vor dem Reinigen 0,098 Proc., nach dem Reinigen 0,004 Proc. Die gereinigte Säure enthält 0,3 bis 0,4 Proc. Natriumsulfat, was für die meisten Fälle ganz unschädlich ist.

In einigen Fällen ist die Anwesenheit des Natriumsulfats in der Säure unangenehm, und natürlich kann man auf diesem Wege nicht die allerstärkste Säure erhalten. Es ist daher vorzuziehen, Bariumthiosulfat anzuwenden, welches leicht erhalten wird, wenn man mäßig concentrirte Lösungen von Natriumthiosulfat („Antichlor“) und Chlorbarium mischt; das meiste Bariumthiosulfat schlägt sich in krystallinischer Form nieder und wird durch ein Vacuumfilter von der Mutterlauge getrennt. Die zu reinigende Säure wird auf etwa 80° erwärmt und gut umgerührt (was am besten durch Einblasen von Luft geschehen kann); die nöthige Menge Bariumthiosulfat wird eingebracht und die Temperatur auf 80 bis 100° gehalten, bis alles Arsen nach folgender Gleichung niedergeschlagen ist:



$$As_2O_3 + 3\,BaS_2O_3 = As_2S_3 + 3\,BaSO_4,$$

wobei also nichts Lösliches in der Flüssigkeit gelassen wird. Der gemischte Schlamm von Schwefelarsen und Bariumsulfat setzt sich schnell ab, wird durch Decantiren oder Filtration getrennt und ausgewaschen. Wo das Bariumsulfat einen gewissen Werth hat, kann man es leicht durch Kochen des Schlammes mit Kalkmilch wiedergewinnen, wobei das Arsen sich auflöst und aus der Lösung wieder zur Verarbeitung auf gelbes Arsenglas niedergeschlagen werden kann, während das rückständige Bariumsulfat der gewöhnlichen Behandlung auf Chlorbarium unterzogen wird. Dieses Verfahren wird thatsächlich im Großen ausgeführt, kommt aber nicht so billig, wie die Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu stehen und eignet sich nicht so gut zur Reinigung der viel Arsen enthaltenden Säuren.

g) Fällung durch Schwefelwasserstoffgas. Dies ist das im Großen am meisten übliche Verfahren. Die früher zu Oker und Freiberg ausgeübten Processe sind in der ersten Auflage dieses Buches, 1, 437 bis 440, beschrieben und abgebildet. Hier wollen wir daraus nur die Analysen von Schnedermann für die Säure vor und nach der Reinigung geben:

a) Ungereinigte Säure in 10 000 Thln.:

	Arsenige Säure	Bleisulfat
Specif. Gew. 1,832	11,86	3,74
„ „ 1,837	13,19	2,85
„ „ 1,836	14,21	5,21

b) Nach der Reinigung in 10 000 Thln.:

Schwefeltrioxyd	7749,10
Wasser	2243,54
Bleisulfat mit Spuren von Kupfersulfat	1,72
Kalium- und Natriumsulfat	1,35
Calciumsulfat	0,58
Ferrosulfat	2,91
Arsenige Säure	0,31
Antimonoxyd	0,49

Die Säure ist völlig frei von Stickstoffverbindungen. Später ist man nach Kerl auf nur 3,15 Thle. arsenige Säure und Antimonoxyd zusammen, und 11,28 Thle. Bleisulfat in 100 000 Thln. gekommen.

Eine genaue Beschreibung des älteren Fällungsapparates zu Oker hat Knocke gegeben (Dingl. polyt. Journ. **165**, S. 185; Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 145).

Nach gefälliger Auskunft der königlichen Hüttenverwaltung zu Freiberg enthalten die verhütteten Erze ursprünglich 2 bis 2,5 Proc. Arsen (As), wovon etwa 97 Proc. im Flugstaube bleiben und 3 Proc. in die Kammern gelangen. Die Kammersäure enthält vor der Reinigung meist 0,02, nur ausnahmsweise bis 0,14 Proc. As; in diesem Zustande wird sie im Gay-Lussacthurme und zur Superphosphatfabrikation verwendet. Alle andere Säure wird nach im Folgenden genau beschriebenen (noch heute in Freiberg ebenso in Thätigkeit stehenden) Verfahren gereinigt und enthält dann nur 0,0002 Proc. As_2O_3.

Ich benutze hierbei hauptsächlich Bode's sehr ausführliche Angaben in Dingl. polyt. Journ. **213**, 25 (Wagner's Jahresber. f. 1874, S. 259). Nach der früheren Methode mußte man die Schwefelsäure einer dreimaligen Behandlung unterwerfen, ehe die Fällung genügend war, und die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs in Thontöpfen war auch sehr umständlich. Bei Vergrößerung der Production mußte man andere Einrichtungen treffen, wie folgt.

1. Darstellung von Schwefelwasserstoff. Dazu wird ein Rohstein erschmolzen, welcher wesentlich aus FeS besteht, und zugleich das in den Rohmaterialien enthaltene Silber auf das Dreifache concentrirt. Die Arbeit findet in einem Schachtofen mit sieben Formen statt; die Beschickung ist folgende:

16,1	Proc.	Stuffkies, mit 33 Proc. Schwefel im Mittel,
0,3	„	gerösteter Stuffkies,
0,6	„	Abbrände von der Schwefelarsensublimation, mit durchschnittlich 20 Proc. Schwefel,
83,0	„	Bleischlacken, mit 30 Proc. Kieselsäure
100,00	Proc.	

Man setzt von dieser Beschickung täglich 20 bis 21¼ Tons durch, mit einem Aufwande von 3¾ bis 4 Tons Koks (19 Proc. der Beschickung). Die Ausbeute ist 13½ Proc. der Beschickung an Schwefeleisen (80 Proc. des Erzes); Schmelzkosten 25 bis 30 Pfg. pro 50 kg Beschickung. Die Quelle giebt eine genaue Beschreibung des Ofens.

Der Rohstein wird in faustgroße Stücke zerschlagen und in die Schwefelwasserstoffentwickler gebracht; diese erhalten 4 bis 5 Tons auf einmal, was 8 bis 10 Wochen vorhält. Dann fügt man schwache Schwefelsäure von 30 bis 40° B. (26 bis 38° D.) zu (erhalten beim Auswaschen des Schwefelarsens); später geht man auf 20° B. (16° D.) herunter. Jeder Apparat erhält täglich 250 kg Säure von 20° B. Aus 5 Tons Rohstein erhält man 7¼ Tons Eisenvitriol, dessen Gewinnung aus den schwachen Laugen in bekannter Weise erfolgt. Die Schwefelwasserstoffentwickler sind in Fig. 255 bis 261 näher dargestellt. Es sind Holzkästen *A* und *B* aus 59 mm starken Bohlen, mit Blei ausgekleidet, und durch ein Bleirohr *a* verbunden. Der Kasten *A* (1,699 m im Quadrat, 1,557 m hoch) wird nach Abnahme des Deckels *C* oder durch das Mannloch *b* mit Rohstein beschickt; der Deckel dann durch 30 Schrauben gedichtet, nachdem

Fig. 255.

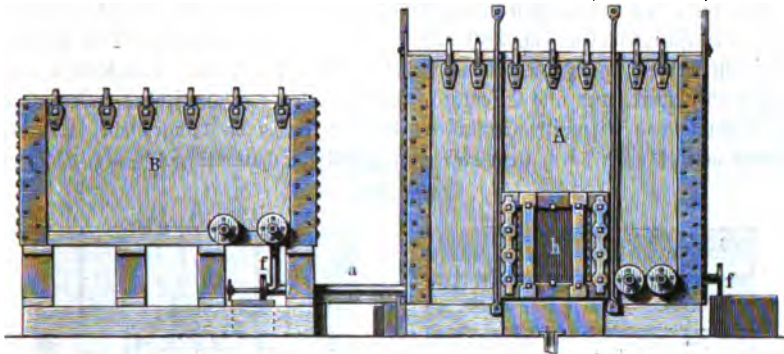


Fig. 256.

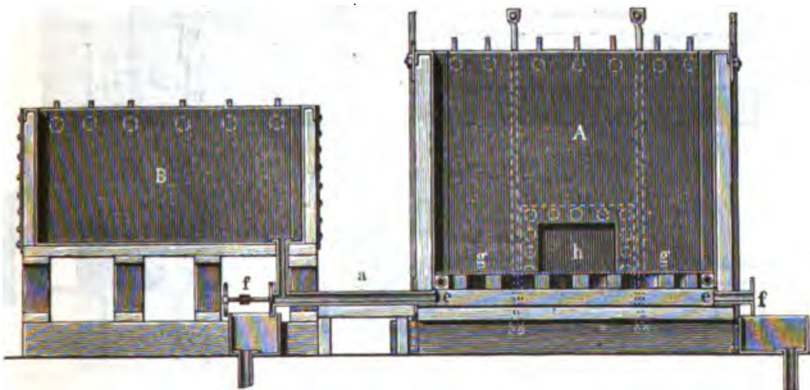
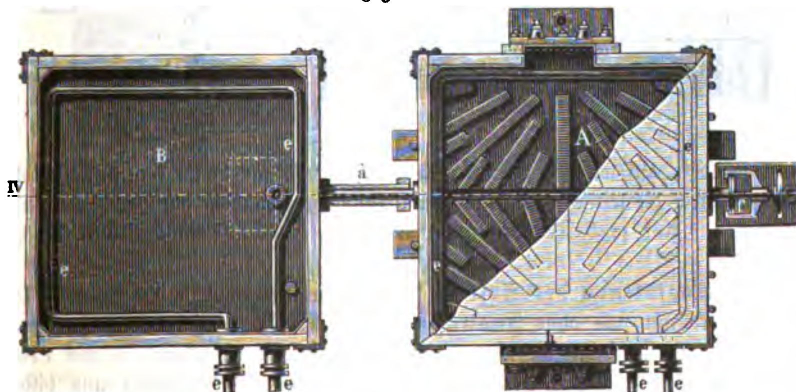
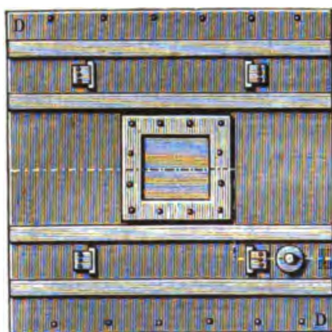


Fig. 257.



vorher ein Gummistrang eingelegt ist. Die Schwefelsäure wird durch das Rohr *c* eingefüllt. *B* hat ebenfalls einen Deckel, aber ohne Gummidichtung, da es nur die Eisenvitriollaugen aufzunehmen hat, welche durch den Druck des Gases in den Waschapparaten Fig. 260 und 261 und dem Regulirungsventile hinübergetrieben werden, ganz wie bei den Laboratoriumsapparaten. Der Kasten *A* ist sehr solid armirt, und alle Eisentheile sind überbleit. Dampfrohre *e* verhindern die Bildung von Eisenvitriolkrystallen; durch *f* fließen die Laugen ab. Auf dem Boden von *A* wird durch strahlenförmig gestellte Schamottesteine (Fig. 257) ein

Fig. 258.



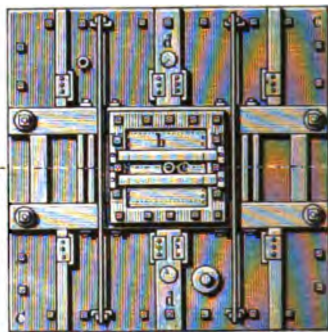
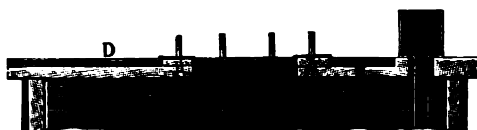


Fig. 259.



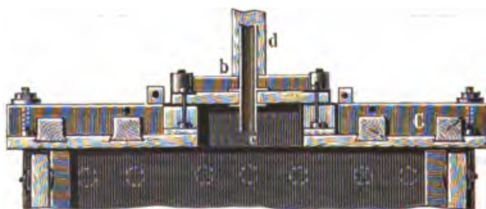
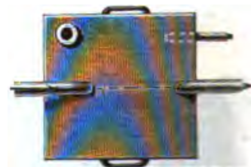


Fig. 260.



Fig. 261.



Rost gebildet, auf welchem ein Bleisieb *g* liegt, und auf dieses kommt der Rohstein. Durch die seitlichen Mannlöcher *h* kann man die silberhaltigen Rückstände auskratzen. Auf je 5 Tons Kammersäure rechnet man durchschnittlich 75 kg Rohstein.

2. Ausfällung des Arsens. Die Kammersäure von 50° B. (53° D.) wird unverdünnt und ohne Erwärmung der Behandlung mit H_2S unterzogen; der Fällapparat reinigt täglich bequem 15 Tons Schwefelsäure in nur einmaliger Behandlung. Er ist in Fig. 262 bis 268 dargestellt und bildet

einen viereckigen Thurm von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 4,956 m wirksamer Höhe. Er ist in bekannter (im Original ausführlich beschriebener und aus den Figuren ersichtlicher) Weise aus einem Holzgerüste und Blei von 50 kg pro Quadratmeter errichtet. Der Schwefelwasserstoff tritt unten bei *h* ein, die

Fig. 262. Fig. 263.

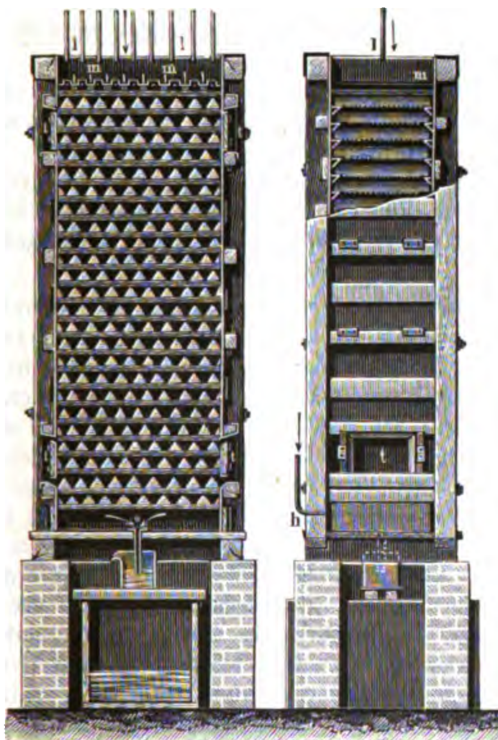


Fig. 264.



Fig. 265.

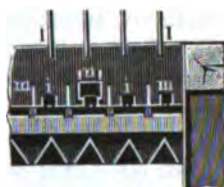


Fig. 266.



Fig. 267.

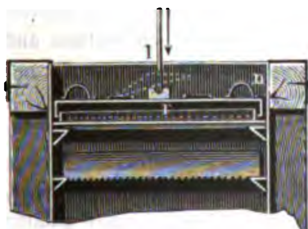


Fig. 268.



mitgerissene Luft und der Wasserdampf oben aus. Der Thurm ist mit 24 Reihen von /\ förmigen Bleidächern von 142 mm Höhe und Basis, aus Blei von gleicher Stärke wie der Thurm, ausgefüllt; die unteren Seiten der Dächer sind ziemlich fein sägezahnförmig ausgeführt (Fig. 267). Durch diese Zacken kann

die Säure nicht in Strahlen und Fäden, sondern nur in einzelnen Tropfen herabfallen, welche beim Aufschlag auf das nächst tiefere Dach verspritzen und dem Gase große Oberfläche darbieten. In jeder Reihe befinden sich neun Dächer, so unter einander versetzt, daß der Durchgangsstelle zwischen zwei Dächern immer ein Dachfirst in der nächst tieferen Reihe entspricht. Sie sind 992 mm lang, und beiderseits lose auf überbleite Leisten mit je 24 mm Auflage gelegt; der senkrechte Abstand der Leisten ist 177 mm, der Zwischenraum zwischen den Dachreihen also 35 mm.

Die Säure läuft an der Decke bei *l* durch neun Bleiröhren mit Trichtern und Regulirungshähnen ein, gerade über je einem Bleidache mit hydraulischem Verschluß und Kipptrog, deren Details in Fig. 267 und 268 angegeben sind.

Die Bleidächer dürfen in dem Thurme nicht angelöthet werden, da es, wenn auch selten, vorkommt, daß sich Klumpen von Schwefelarsen zwischen sie festklemmen. Man kann sie bisweilen durch Einlassen von Dampf abschmelzen und entfernen.

3. **Das Filtriren und Auswaschen des Schwefelarsens** wäre auf gewöhnlichem Wege eine sehr umständliche Arbeit. In Freiberg benutzt man dazu einen vorzüglichen Apparat [1]), welcher in Fig. 269 bis 271 dargestellt ist.

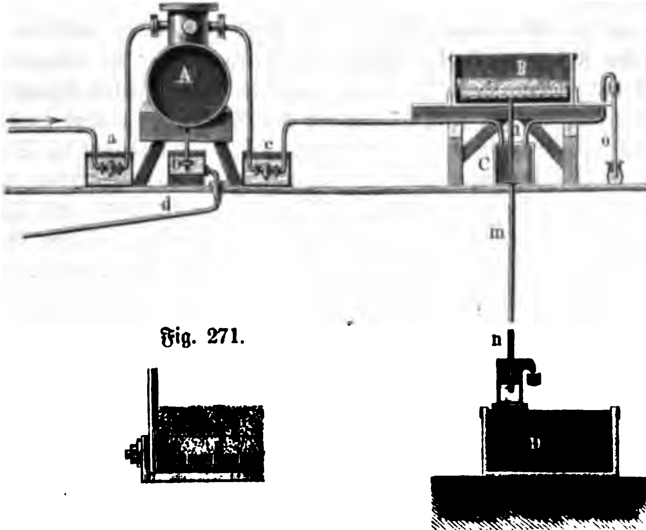
A ist der Vacuumkessel, *B* das Filtrir- und Auswaschgefäß. Der erstere ist ein kleiner, ausrangirter Dampfkessel von 0,566 m Durchmesser und 1,699 m Länge. Durch *a* strömt der Dampf aus einem Dampfkessel ein, durch *b* geht die Luft mit dem Condensationswasser fort, und der Hahn daselbst wird erst geschlossen, wenn schon einige Minuten Dampf durchgegangen ist. Dann wird *b* und darauf *a* geschlossen, und der Kessel kurze Zeit der Abkühlung überlassen, damit sich der Dampf condensire. Dann öffnet man den Hahn *c*, welcher den Vacuumkessel mit dem Raume unterhalb der Filtrirschicht im Kasten *B* verbindet. Dieser ist schon vorher mit der zu filtrirenden Säure angefüllt, und wird deren Niveau immer auf gleicher Höhe erhalten, damit in der sonst frei werdenden Schicht von Schwefelarsen keine Risse entstehen, durch welche Luft eintreten und das Vacuum vernichten würde. Durch mehrmaliges Schließen von *c*, Oeffnen von *a* und *b*, Verdrängen der Luft durch Dampf und Abkühlen des Kessels *A*, kann man bis auf $^2/_3$ bis $^3/_4$ Atmosphären Ueberdruck kommen. (Vermuthlich würde man mit weniger Dampf und Arbeit auskommen, wenn man, wie in England, eine Luftpumpe anwendete.) Man kann auch mit demselben Vacuumkessel (oder derselben Luftpumpe) eine größere Anzahl von Filtrirgefäßen betreiben und diese nach Belieben füllen, auswaschen etc., da der Hahn *c* es erlaubt, jedes derselben zu isoliren.

Die Filtrirkästen *B* selbst sind aus 47 mm starken Bohlen, am Boden noch extra durch eine Bohle *e* (Fig. 271) verstärkt, mit Bleiblech überzogen, von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 0,566 m hoch. Ein doppeltes Pflaster von säurefesten Schamottesteinen läßt eine Rinne, welche mit dem angelötheten Ab-

[1]) Genau dasselbe Princip wird schon seit vielen Jahren in England zum Filtriren des Kalkschlammes beim Kausticiren der Soda und vielen anderen Zwecken angewendet. G. L.

flußrohre *l* communicirt. Dieses mündet in das Zwischengefäß *C*, an dessen Deckel Verbindungsröhren mit dem Manometer *o* und dem Vacuum *A*, vermittelst *c*, angebracht sind; *m* führt die Säure nach dem Ablaufgefäß *n*; jedoch muß das Rohr *m n* länger sein als die Höhe einer vom Atmosphärendruck emporgetriebenen Wassersäule, damit die Säure nicht nach *c* hinüberdringen kann. Ueber den Schamottesteinen in *B* liegt eine Schicht *n* von gepochten Quarzstücken (Fig. 271), unten von Wallnußgröße, oben feinere Graupen, darüber ein fein

Fig. 269.



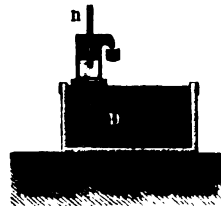


Fig. 271.

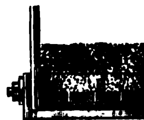
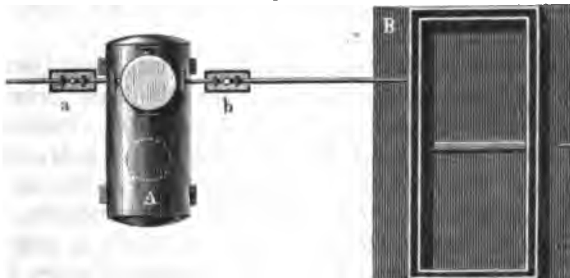


Fig. 270.



gelochtes Bleiblech und zu oberst eine Schicht *m* von gepulvertem Schwefelarsen; die ganze Filtrirschicht ist 0,283 m über dem Boden des Gefäßes hoch. Da, wo die Säure einläuft, liegt ein Bleiblech, um die oberste Filtrirschicht nicht zu beschädigen. Alle zwei bis drei Wochen muß man die Schichten *n* und *m* und das Sieb aus dem Gefäße entfernen und die Quarzbrocken, sowie das Schwefelarsen in Wasser abspülen. Mehrere Montejus und eine kräftige Luftpumpe sind bei der ganzen Einrichtung unumgänglich nöthig.

In Oker arbeitet man ganz ähnlich wie in Freiberg (Zeitschr. f. das chem. Großgew. 1, 73 und Bräuning, S. 142), unterzieht übrigens dort nur denjenigen Theil der Säure einer Reinigung, welcher nicht an Großconsumenten, namentlich an Superphosphatfabriken verkauft wird. Man findet es dort für vortheilhafter, die Säure auf 47 bis 48° B. (48 bis 50° D.) zu verdünnen, und zur Einleitung der Entwickelung mit Wasserdampf zu erwärmen.

Ein englisches Patent von Mc Kechnie und Gentles (Nr. 3229, 25. August 1877) enthält ganz dasselbe Verfahren, ohne alle wesentlichen Modificationen.

Leroy W. Mc Cay (Chem. Ind. 1889, S. 371) will die Niederschlagung des Arsens durch H_2S dadurch erleichtern, daß er die Operation unter Druck und mit mechanischem Umrühren ausführt. (Ein solches Verfahren mag im Laboratorium sehr gut sein, ist aber für den Großbetrieb viel zu umständlich.)

Kupfferschläger (Bull. Soc. Chem. 44, 353) verdünnt die Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, behandelt mit SO_2, um die Arsensäure und Salpetersäure zu arseniger und salpetriger Säure zu reduciren und läßt dann H_2S durchstreichen, um alles As, Pb und Se zu fällen. Diesen Vorschlag wiederholt er ohne alle Abänderung nochmals im Monit. Scient. 1889, p. 1434.

Die Darstellung von Schwefelwasserstoff kann man, wo nicht, wie in Freiberg, ein „Stein" leicht erhältlich, aber eine Sodafabrik in der Nähe ist, in billiger Weise aus Sodarückstand bewirken. Hartmann stellt jenes Gas dar, indem er Pyritofengase durch einen mit glühendem Koks gefüllten Schachtofen leitet. Wenn die Temperatur zu sehr gesunken ist, so unterbricht man den Strom von SO_2 und bläst Luft ein, bis durch Verbrennung von Koks die Hitze wieder gestiegen ist. Oder aber man mischt die unreine Schwefligsäure mit den Dämpfen von Kohlenwasserstoffen und läßt das Gemisch durch glühende Retorten streichen (D. R.-P. Nr. 9275).

In einer amerikanischen Fabrik fand ich Schwefelwasserstoff für den vorliegenden Zweck dargestellt durch Zersetzung von speciell dazu fabricirtem Schwefelnatrium mit Schwefelsäure.

Für den Gebrauch in Accumulatoren muß die Schwefelsäure möglichst arsenfrei sein. Arsanual will dies bequemer als durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff dadurch erreichen, daß er 4 bis 5 ccm „Brennöl" (augenscheinlich ist Rüböl gemeint) auf 1 Liter Schwefelsäure gießt, wodurch sich Glycerinschwefelsäure bildet und alle fremden Stoffe (Arsen, Blei 2c.) als Seifen gefällt werden (?). Ebenso verfährt v. Gothard, der vorschreibt, obiges Gemisch zu schütteln, 12 Stunden stehen zu lassen, in Wasser zu gießen und nach dem Erkalten den klebrigen Schaum von der jetzt vollkommen reinen Säure abzuschöpfen (Chem.-Ztg. 1892, S. 163).

Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen.

Schon bei der Reinigung der Schwefelsäure von Arsen ist es angegeben worden, daß dabei auch die Stickstoffsäuren meist gleichzeitig entfernt werden, und zwar immer, wenn die Reinigung durch Schwefelwasserstoff geschieht. In der

Mehrzahl der Fabriken tritt freilich eine solche Reinigung von Arsen gar nicht ein; es ist aber für fast sämmtliche Verwendungen der Schwefelsäure der geringe Gehalt an Stickstoffverbindungen, welchen die Kammersäure besitzt, so unwesentlich, daß eine Entfernung derselben ganz unnöthig ist. In allen Fällen jedoch, wo die Schwefelsäure in Platinapparaten concentrirt werden soll, muß sie möglichst von absorbirten Säuren des Stickstoffs befreit werden, weil sie, wie wir später sehen werden, im anderen Falle das Platin viel stärker angreift. Es wird, seitdem dies bekannt ist, eine solche Reinigung auch wohl stets unternommen. Dafür sind nun verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

1. Reinigung mit schwefliger Säure. Payen hat dazu eine Vorrichtung angegeben, nämlich eine Bedeckung der ersten Concentrationspfanne, mit Scheidewänden, welche das Gas zweimal hin und her zu gehen zwingen, und worin nun schwefligsaures Gas von den Röstöfen circulirt. Auch soll man statt dessen eine überwölbte Pfanne anwenden können. Dieser Apparat ist aber sehr ungenügend, um seinen Zweck zu erreichen, weil die Berührung der schwefligen Säure mit der Kammersäure eine zu oberflächliche ist. In wirklich vollkommener Weise kann der Zweck in allen Fabriken erreicht werden, welche mit dem Gloverthurme arbeiten; man kann die Säure darin nicht nur vollkommen denitriren, sondern ihr sogar einen kleinen Gehalt an schwefliger Säure geben, wobei sie das Platin am wenigsten angreift (s. u. Scheurer-Kestner's Versuche); leider aber kann man die Gloverthurmsäure ihres großen Eisengehaltes wegen meist nicht zur Concentration in Platin verwenden (vergl. S. 546).

In manchen Fabriken ist hierzu eine kleine Vorkammer bestimmt, in welcher am Boden mehrere an abwechselnden Enden offene Scheidewände angebracht sind, so daß die von der nächsten (großen) Kammer herkommende Säure einen langen Umweg machen muß, ehe sie an der Stelle ankommt, wo sie zum Gebrauch abgezogen wird. Dies geschieht in der Absicht, die Kammersäure vollständig zu denitriren und sie schweflig zu machen, indem die frischen Röstgase auf diese Säure mit voller Stärke einwirken. Die so behandelte Säure wird dann zur Concentration in Platinblasen verwendet. Die Entfernung des Salpeters (und zugleich auch des Selens) wird noch vollständiger erreicht, wenn man mittelst eines Injectors Röstgase in fein vertheilten Strahlen durch die Säure bläst und dann die Ablagerung des Schlammes durch Führung der Säure in langen Canälen bewirkt (vergl. auch S. 573).

2. Behandlung mit Schwefel ist von Barruel vorgeschlagen worden. Man wendet ihn als Schwefelblumen an, die man, in Kapseln aus gebranntem Thon gefüllt, in die erste Pfanne einsetzt, in der die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels steigt (?) und in der die Schwefelsäure am wasserreichsten ist. Man muß dabei mit Sorgfalt verfahren und besonders darauf achten, daß kein überschüssiger Schwefel in die nachfolgenden Pfannen gelangt, weil starke, heiße Schwefelsäure bekanntlich durch Schwefel zu SO_2 reducirt wird, wobei auf 1 Thl. S $6^1/_8$ Thle. SO_4H_2 verloren gehen. Nach Bode (Gloverthurm, S. 3) ist jedoch dieses Verfahren mangelhaft; so lange der Schwefel noch als Pulver vorhanden ist, ist seine Wirkung sehr gering, während das Blei von den Stickstoffsäuren schon angegriffen wird. Später, mit zunehmender Tempe-

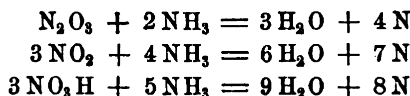
ratur, schmilzt der Schwefel und gelangt in Tröpfchen an die Oberfläche der heißen Säure, wo er zum größten Theile als SO_2 in die Luft entweicht.

3. Die Anwendung von organischen Substanzen. Oxalsäure nach Löwe ist schon oben, bei der Reinigung von Arsen, angeführt worden. Wackenroder hat Zucker vorgeschlagen. Skey empfiehlt Schütteln mit Holzkohle, jedoch nur für verdünnte Säure (Chem. News **14**, 217).

Olivier wendet etwas Alkohol in den Bleipfannen an (Rapports du Jury international 1876, 7, 35).

Keines dieser Mittel wird in der Großpraxis allgemeiner angewendet.

4. Ammoniumsulfat ist zu dem betreffenden Zwecke von Pelouze vorgeschlagen worden (Annal. Chim. Phys. 77, 52) und hat sich am meisten bewährt. Man kann damit die Schwefelsäure so vollständig von Säuren des Stickstoffs befreien, daß sie sich durch den ersten Tropfen Chamäleonlösung roth färbt. Dabei entweicht Stickstoff nach folgenden Gleichungen:



$$N_2O_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 4N$$
$$3NO_2 + 4NH_3 = 6H_2O + 7N$$
$$3NO_3H + 5NH_3 = 9H_2O + 8N$$

Dieses Mittel wird jetzt allgemein für die zur Concentration in Platin bestimmte Säure angewendet. Es genügen bei normalem Gange 0,1 bis 0,5 kg davon zur Reinigung von 100 kg Säure. Zuweilen scheint aber der Zusatz von Ammoniumsulfat in einem widersinnigen Ueberschusse zu geschehen; Gintl (Wagner's Jahresber. 1880, S. 259) fand in sogenannter „chemisch reiner Schwefelsäure“ einmal 5 Proc. Ammoniak.

Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 706) empfiehlt die Behandlung mit Ammoniumsulfat auch für die zur Erzeugung von Kohlensäure in der Fabrikation von moussirenden Getränken bestimmte Schwefelsäure, da schon eine sehr geringe Menge von salpetriger Säure (0,026 Proc. N_2O_3) bewirkt, daß das Getränk trübe und der Geschmack der zugesetzten Ingweressenz u. dergl. zerstört wird.

Nörrenberg (Chem. Ind. 1890, S. 363) zeigt, daß die zuweilen bei 60grädiger Säure des Handels (71° D.) vorkommende rothe Färbung durch die Berührung von schwach nitroser Säure mit dem Eisen der Behälter entsteht. Das Eisen wirkt auf die salpetrige Säure, wobei Stickoxyd gebildet wird, das sich in der gleichzeitig entstehenden Eisenvitriollösung mit rother Farbe auflöst. Oxydirende Reagentien heben die Färbung auf, indem das Oxydulsalz dadurch in Oxydsalz und das NO in N_2O_3 übergeht. Vollständig denitrirte Säure nimmt bei Aufbewahrung in eisernen Behältern keine Farbe an; ebensowenig auch 66grädige Säure, welche viel weniger auf Eisen wirkt als 60grädige. Dieselbe Farbe kann in den kleinen Vorkammern auftreten, wo die schweflige Säure vorherrscht und Eisen als Flugstaub zugegen ist, so daß die Bedingungen zur Entstehung einer Lösung von NO in $FeSO_4$ vorhanden sind. In der Hauptkammer, wo die nitrosen Gase vorherrschen, zeigt sich jene Färbung nie, weil hier das Eisen als Oxydsalz vorhanden sein muß.

Darstellung völlig reiner Schwefelsäure.

Hayes hat vorgeschlagen (Dingl. polyt. Journ. **110**, 104), die aus der Bleipfanne kommende Schwefelsäure von 1,76 Volumgewicht mit so viel Salpeter zu versetzen, um den größten Theil aller etwa vorhandenen Salzsäure zu zerstören, sowie die schweflige und arsenige Säure vollständig zu oxydiren, und durch Zusatz von $^1/_{300}$ Ammoniumsulfat die salpetrige Säure rc. wieder zu zerstören; dann bis 1,78 Volumgewicht zu verdampfen, etwas Bleioxyd zuzugeben, in Bleigefäßen abkühlen und klären zu lassen, und die klar abgezogene Säure in flachen Bleigefäßen auf — 18° abzukühlen. Dabei krystallisirt dann das Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ heraus; man decantirt die Mutterlauge, welche alle Unreinigkeiten enthalten soll, von den Krystallen, wäscht diese mit reiner Säure ab, schmilzt sie (es sind vierseitige Prismen mit oft 25 mm breiten und 32 mm langen Flächen) in reinen Bleikesseln und verwendet sie in diesem Zustande oder concentrirt sie weiter in einer Platinblase. Dieses Verfahren sollte die Rectification ersparen, hat aber keinen Erfolg gehabt; es ist umständlich und liefert dabei gar keine reine Säure.

Genau dasselbe Verfahren ist von Tjaden-Möbbermann nochmals vorgeschlagen worden (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1882, S. 218; Fischer's Jahresber. 1882, S. 260).

Man ist daher nach wie vor zur Darstellung einer ganz reinen Schwefelsäure für pharmaceutische und analytische Zwecke auf eine fractionirte Destillation angewiesen, verbunden mit solchen Operationen, welche die flüchtigen Verunreinigungen der Schwefelsäure vorher entfernen oder in nicht flüchtige Verbindungen umwandeln. Es ist schon oben die Rede davon gewesen, wie man sowohl die Arsen- als die Stickstoffverbindungen entfernen kann; am besten zerstört man letztere mit schwefligsaurem Ammoniak, und führt die arsenige Säure durch Kaliumchromat in nicht flüchtige Arsensäure über. Sicherer, wegen der Gefahr des Verspritzens, ist es, durch Schwefelwasserstoff sowohl Stickstoffverbindungen als Arsen zu entfernen, aber dann muß man die Säure stark verdünnen. Absolut arsenfrei wird die Säure dadurch nicht; man wendet daher am besten zur Rectification immer nur Säure aus Rohschwefel an.

Flußsäure soll nach Ricklès zuweilen in der Schwefelsäure vorkommen und durch Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser und 15 stündiges Erhitzen entfernt werden können.

Die fixen Substanzen, Eisen, Blei, Kupfer rc., bleiben beim Rectificiren in der Retorte, und um die organischen Substanzen zu vermeiden, wechselt man die Vorlage, wenn etwa $^1/_{20}$ der Säure übergegangen ist; man unterbricht dann die Destillation, wenn nur noch $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der Säure im Rückstande ist. Das dazwischen Aufgefangene ist ganz rein.

Die Destillation der Schwefelsäure ist jedoch eine sehr unangenehme und selbst gefährliche Operation wegen des starken Stoßens, welches durch die plötzliche Entwickelung von großen Dampfblasen hervorgerufen und namentlich auch durch das ausgeschiedene Bleisulfat begünstigt wird. Dabei wird die Retorte oft

ganz in die Höhe gehoben und beim Zurückfallen auf ihre Unterlage zerschmettert. Man muß also das Stoßen möglichst zu beseitigen suchen, und hat dafür folgende Mittel angewendet.

Schon Berzelius hat vorgeschrieben, die Retorte mehr von der Seite als von unten zu erhitzen, indem man auf den Rost des Ofens einen hinreichend weiten Eisenblechcylinder stellt, so daß der Boden der Retorte eben hineingeht; die Kohlen des Ofens können dann nur die Seiten erhitzen. Dabei kann jedoch der Eisencylinder als Sprengring dienen, und wendet daher A. Müller (Polyt. Centralbl. 1860, S. 1069) einen Eisenkessel als Capelle an, auf dessen Boden ein besonderer Eisenring den Retortenboden vor Erhitzung schützt, während der übrige Raum der Capelle mit feinen Gußeisendrehspänen gefüllt ist. Jedenfalls setzt man die Retorte immer in eine ihrer Größe gerade angemessene Capelle, welche gewöhnlich mit Sand aufgefüllt wird; an den Boden bringt jedoch Reese (Dingl. polyt. Journ. 155, 395) Asche als schlechteren Wärmeleiter. Häufig erhitzt man jedoch die Retorte direct im Feuer, und schützt sie nur durch Asbest oder durch einen Lehmbeschlag, welcher bis über die Wölbung des Halses fortgeht und die Dämpfe vor zu früher Verdichtung schützt.

Jedenfalls müssen die Retorten aus sehr gutem, gleichförmigem und gleich dickem, knotenfreiem Glase und nicht zu groß sein; ihr Hals muß vor Luftzug geschützt werden und muß mitten in die Vorlage reichen, um nicht durch die verdichteten, fast siedend heißen Tropfen die letztere zu sprengen. Ein Verdichten der Fuge zwischen Retorte und Vorlage, oder ein Abkühlen der letzteren ist wegen der Schwerflüchtigkeit der Säure weder nöthig noch räthlich; nur legt man zweckmäßig einen Streifen Asbest zwischen Retortenhals und Vorlage, um letztere vor Ueberhitzung an der Berührungsstelle zu schützen.

Sehr gewöhnlich vermindert man das Stoßen durch Einbringen von Substanzen, welche eine regelmäßige Dampfentwickelung begünstigen. Dazu eignen sich sehr gut: Platinschnitzel oder Draht, z. B. in Form von Spiralen, Quarzstückchen; Porcellanstückchen; Stückchen von sehr hartem Koks. Pelloggis empfahl, ein weites, unten aber ganz dünn ausgezogenes und fast auf den Boden der Retorte reichendes Glasrohr in ihren Tubulus einzustecken, durch welchen die äußere Luft mit dem Inneren communiciren kann (Polyt. Centralbl. 1868, S. 392); Hager hat aber dieses Mittel geprüft und als unwirksam erkannt. Dittmar leitet continuirlich einen schwachen Luftstrom ein; dieses Mittel hat sich sehr gut bewährt.

Bei Destillation von etwa 50 kg auf einmal dauert es fünf bis sechs Stunden, ehe bei mäßigem Erhitzen der Inhalt der Retorte ins Sieden kommt; nach 12 Stunden ist $^1/_{20}$ davon abdestillirt und man wechselt jetzt die Vorlage; nach 36 Stunden (vom Anheizen an gerechnet) ist die Säure bis auf $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ abdestillirt, und man hört jetzt auf. Je nachdem man den ersten Vorlagenwechsel etwas früher oder später vorgenommen hat, erhält man mehr oder weniger concentrirte Säure.

Eine sehr zweckmäßige Methode ist folgende, wobei die Gefahr des Operirens mit so großen Mengen vollständig vermieden wird. Man bedient sich nur einer kleinen Retorte, welche etwa $^1/_2$ bis 1 Liter faßt und mit einem Tubulus versehen ist.

Ueber derselben, etwas seitlich, ist eine beliebig große Flasche mit Glashahn aufgestellt, in welcher sich die zu rectificirende Schwefelsäure befindet, welche jedoch schon durch vorgängiges Erhitzen von allen flüchtigen Verunreinigungen befreit sein muß. Man setzt nun die Destillation zunächst in der kleinen, etwa halb gefüllten und etwas Platinschnitzel enthaltenden Retorte in Gang, und läßt dann aus der Flasche vermittelst des Glashahnes und eines sehr fein ausgezogenen Rohres continuirlich so viel Schwefelsäure in die Retorte laufen, als abdestillirt. So kann man fortfahren, bis sich zu viel fixe Substanzen in der Retorte angehäuft haben. Auf diese Weise sah ich in englischen Fabriken arbeiten.

Man erhält jetzt im Handel reine Schwefelsäure zu viel niedrigerem Preise, als es bei den eben beschriebenen Verfahren möglich wäre. Diese Säure wird aus der beim Concentriren in Platinkesseln erhaltenen Destillatsäure dargestellt, welche man in Glasretorten oder besser in einem kleinen Platinkessel bis zu dem nöthigen Grade concentrirt.

Elftes Capitel.

Die Concentration der Schwefelsäure.

So wie die Säure in den Kammern gewonnen wird, also 50 bis höchstens 55° B. (53 bis 61,5° D.) stark, ist sie allerdings für viele technische Zwecke schon hinreichend concentrirt, und da, wo in derselben Fabrik die Säure auch zu solchen Zwecken weiter verwendet wird, ist natürlich eine weitere Concentration derselben völlig außer Frage. Dahin gehört von großen Industriezweigen, welche zuweilen mit eigenen Schwefelsäurefabriken verbunden sind, z. B. die Fabrikation von Superphosphat und von schwefelsaurer Thonerde (concentrirtem Alaun). Selbst zur Fabrikation von Glaubersalz kann man allenfalls mit 55grädiger Säure (= 61,5° D.) auskommen, wenn auch lange nicht so gut als mit stärkerer, und in der That arbeiten manche Sodafabriken (früher viel mehr als jetzt) in der Weise, daß sie ohne irgend welchen Concentrationsapparat bestehen, und nur ihre Kammersäure möglichst stark werden lassen. Dies schließt freilich die Anwendung eines Gay-Lussacthurmes aus, und in der That hatten jene Fabriken auch keinen solchen. Mit der Einführung des Gloverthurmes ändert sich das Verhältniß in der Art, daß die ihn benutzenden Fabriken ohne Weiteres ihre sämmtliche Säure auf 60 bis 62° B. (71 bis 75° D.) concentriren können, und somit auf demselben Standpunkte anlangen, wie die ihn nicht benutzenden Fabriken

durch Eindampfen in Bleipfannen. Da nun aber erstens noch nicht alle Fabriken mit dem Gloverthurme arbeiten, und zweitens der letztere nicht für alle Verwendungen der Schwefelsäure sich eignet (vergl. oben S. 546), so müssen die anderweitigen Concentrationseinrichtungen gleichfalls beschrieben werden. Namentlich gelten diese noch, wenn man 66grädige Schwefelsäure (84° D.) darzustellen hat, wozu Gloverthurmsäure sich nicht gut eignet.

Beim Sieden von verdünnter Schwefelsäure entweichen Dämpfe, welche fast ganz aus Wasser bestehen und nur sehr wenig Schwefelsäure enthalten. Es wird also die rückständige Säure immer concentrirter werden, ohne wesentlichen Verlust an Schwefelsäure, wenn man nicht über 60° geht. Walter hat gefunden (Bode, Gloverthurm, S. 17), daß der Verlust bei der Concentration in offenen Pfannen bis zu 60° B. (71° D.) nur $^1/_{100}$ Proc. beträgt, also ganz vernachlässigt werden kann. Dabei steigt der Siedepunkt der Kammersäure von 147° allmälig immer höher, derjenige von 60grädiger Säure (71° D.) ist schon 200°, von 62grädiger (75° D.) 215°; darüber hinaus steigt der Siedepunkt sehr schnell, und erreicht schließlich bei 338° einen festen Stand, wobei aber immer noch nicht eigentliche Schwefelsäure, SO_4H_2, sondern eine etwa 1,2 bis 1,5 Proc. Wasser enthaltende Säure zurückbleibt. In der Technik geht man fast nie so weit, sondern hört schon auf, wenn die rückständige Säure 66° B. (84° D.), oft nur $65^1/_2$° B. (83° D.) zeigt. Die Siedepunkte verdünnterer Säuren sind oben S. 120 angeführt.

Die Art und Weise der Concentration von Schwefelsäure wird in erster Linie durch das Material der dazu anzuwendenden Gefäße bedingt. Aus dem oben Angeführten (S. 129 ff.) geht hervor, daß die Schwefelsäure bis zu einer Concentration von 60° B. (71° D.) das Blei selbst in der Hitze nur unbedeutend angreift, und so lange es sich nicht um stärkere Säure als 60° B. (71° D.) handelt, wendet man fast immer bleierne Gefäße an, welche den Vortheil darbieten, daß sie in beliebiger Größe angefertigt werden können, und daß, wenn sie mit der Zeit unbrauchbar geworden sind, man sie mit größter Leichtigkeit einschmelzen und das Material von Neuem verwenden kann. Ueber 60° B. (71° D.) hinaus geht man in Bleigefäßen schon nicht gern, wegen der gar zu starken Abnutzung, und über 62° B. (75° D.) hinaus kann die Concentration überhaupt nicht mehr in Blei vorgenommen werden, schon darum, weil alsdann der Siedepunkt der Säure der Erweichungstemperatur des Bleies zu nahe rückt, und weil auch die Säure das Blei dann in der Hitze zu übermäßig stark angreift. Die weitere Concentration muß in Glas oder Platina, oder mit ganz eigenthümlichen Apparaten vorgenommen werden, worüber später das Nöthige gesagt werden wird.

Die Concentration der Schwefelsäure bis auf 60° B. (71° D.), beziehentlich 62° B. (75° D.), geschieht also, abgesehen vom Gloverthurme, immer in Bleigefäßen (Pfannen), welche jedoch in sehr verschiedener Weise ausgeführt werden können. Die Bleipfannen können entweder mit directem Feuer, und zwar entweder Ober- oder Unterfeuer, oder mit Dampf, oder durch die abgehende Wärme der Pyritöfen geheizt werden. Danach ist auch ihre Construction verschieden, und sie müssen alle einzeln beschrieben werden.

1. Bleipfannen mit Oberfeuerung.

Diese Feuerung ist dann am Platze, wenn es weniger auf eine große Reinheit und namentlich auf das Aussehen der Schwefelsäure ankommt, als auf Ersparniß an Brennmaterial und massenhafte Arbeit. Die Säure wird dabei natürlich durch die Flugasche verunreinigt und durch Ruß immer mehr oder weniger gefärbt, so daß sie in England als „brown vitriol" bekannt ist; für ihre Verwendung zu Sulfat, zu Superphosphat, zum Trocknen von Gasen und viele andere sind aber diese Verunreinigungen ganz unwesentlich.

Auf der anderen Seite ist die Verdampfung durch Oberfeuer eine sehr günstige und schnelle, weil nicht nur die heißen Gase unmittelbar mit der Säure in Berührung kommen und ihre Wärme derselben viel besser mittheilen können, als wenn sie durch Metallwände davon getrennt sind, sondern auch die dabei entstehenden Dämpfe durch den Zug sofort entfernt werden, was nach alten Erfahrungen ungemein günstig für die Verdampfung ist. Ferner werden die mit Oberfeuer versehenen Pfannen bei zweckmäßiger Construction viel weniger angegriffen, als die von unten geheizten, und namentlich ist die Gefahr des Durchbrennens durch Unvorsichtigkeit der Arbeiter eine viel geringere.

Was den Verlust an Säure beim Verdampfen betrifft, so sind Versuche darüber bei Pfannen mit Oberfeuer nicht bekannt geworden; wahrscheinlich dürfte er etwas größer, als bei von unten geheizten Pfannen sein. Nach Hasenclever (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 504) sollen diese „Abdampföfen" an vielen Orten wieder außer Betrieb gesetzt worden sein, weil sehr leicht Ueberhitzung der Säure stattfindet, und mit den Feuerungsgasen viel Schwefelsäure fortgehen kann. In England, wo man wohl die Pfannen mit Oberfeuer zweckmäßiger construirt hat, als in den von Hasenclever angedeuteten Fällen, hat man sie aus diesem Grunde wohl nie zu entfernen gebraucht.

Die Pfannen mit Oberfeuer eignen sich nach Obigem besonders für größere Soda- und Düngerfabriken, oder zum Verkauf an solche, weniger dagegen für anderweitige Verkaufssäure. Sie waren in England bei Weitem allgemeiner verbreitet, als die Unterfeuerpfannen, sind aber überall, wo es Gloverthürme giebt, überflüssig geworden.

Eine Oberfeuerpfanne von Godin zu Stollberg ist zuerst 1865 beschrieben worden (Annales des mines 1865, p. 344; Wagner's Jahresber. f. 1866, S. 114); sie war nur 1,85 m lang, 1,25 m breit und 0,28 m hoch, also nur für ganz kleinen Betrieb berechnet. Eine große Pfanne von der in England gebräuchlichen Construction ist vom Verfasser dieses 1871 beschrieben worden (Dingl. polyt. Journ. **201**, 352).

Vorbemerkt muß werden, daß selbstverständlich jede Pfanne mit Oberfeuer immer vor der directen Berührung des Bleies mit dem Feuer geschützt, oder wenigstens so gekühlt sein muß, daß das Blei nicht schmelzen kann. Das erste Mittel dazu ist, daß man die Pfanne immer auf gleichem Niveau hält, und zwar **fast voll**, so daß nur ein hinreichend hoher Rand bleibt, um Ueberkochen zu verhindern. Auch wird die Säure daraus bei irgend rationeller Arbeit nie

abgelassen, außer für Reparaturen, sondern da die concentrirte Säure schwerer ist und auf den Boden sinkt, so wird sie von dort continuirlich abgezogen, und oben continuirlich frische Säure eingelassen, so lange die Concentration fortgeht. Immerhin muß dann noch der frei bleibende Rand der Pfanne geschützt werden, namentlich an der Feuerbrücke, und in vielen englischen Fabriken fand sich zu diesem Zwecke ein Rohr angelöthet, durch welches continuirlich kaltes Wasser floß. Diese Einrichtung ist jedoch nicht empfehlenswerth, weil dabei leicht ein Lecken eintritt, und auch recht viel Wasser verbraucht wird, und folgende Einrichtung ist bei Weitem vorzuziehen.

Fig. 272 zeigt eine Vorderansicht, Fig. 273 einen Querschnitt und Fig. 274 einen Grundriß einer Pfanne mit Oberfeuer. Der Feuerraum *A* (0,60 m × 1,2 m) ist ganz für sich erbaut und steht mit der Pfanne *B* selbst nur durch das Gewölbe *a* und durch die auf der Feuerbrücke *b* aufliegenden, 60 cm langen Chamottefliesen *c* in Verbindung; letztere liegen mit 15 cm auf *b* auf, und da der Raum *d* zwischen *A* und *B* 30 cm beträgt, so ragen die Fliesen noch 15 cm nach *B* hinein. Die Feuerung in *A* ist hier als ganz einfacher Planrost gezeichnet, kann aber natürlich in rationeller Weise ausgeführt werden, und war in einigen Fabriken durch Gasfeuerung ersetzt. Jedenfalls schützt der Luftcanal bei *d* vor jedem schädlichen Einflusse der Hitze des Feuerraumes selbst auf die Pfanne, und kommt nur deren Flamme in Betracht.

Die Pfanne *B* nun ist immer aus einer einzigen Bleitafel von 6 mm Stärke gemacht (zuweilen sogar bis 12 mm), und die Ecken sind nicht durch Ausschneiden, sondern durch Umbiegen hergestellt, wie es Fig. 274 deutlich zeigt. Da Blei von dieser Stärke nicht leicht kalt gebogen werden kann, so macht man längs der vorgezeichneten Biegungsstelle ein Feuer aus Hobelspänen an, natürlich vorsichtig genug, um ein Schmelzen zu vermeiden; das Blei erweicht dabei so sehr, daß es mit Leichtigkeit gebogen werden kann. Die Pfanne ist auf Mauerpfeilern *ee* fundirt, welche ganz frei stehen, so daß der Raum dazwischen und unter der Pfanne stets zugänglich ist. Auf diesen liegen starke hölzerne Längsschwellen *ff* und darauf dann, dicht neben einander, als Querschwellen 75 mm starke Bohlen *gg*; diese sind mit einer dünnen Schicht Sand bedeckt, und darauf kommt endlich die Pfanne selbst. Die Pfeiler und Schwellen sind im Grundriß 25 cm auf jeder Seite breiter als die Pfanne selbst und gestatten es, kleine Mauerpfeiler *hh* von $22^1/_2$ cm im Quadrat, das Blei nicht ganz berührend, anzubringen, welche oben durch gußeiserne Querträger *ii* verbunden sind. Diese haben winkelförmigen Querschnitt und dienen als Widerlager für das Gewölbe *a*, welches so ganz unabhängig von der Pfanne getragen wird. Freilich sind die Pfeiler *hh* viel zu schwach, um den Seitendruck des Gewölbes aushalten zu können, und dieses wird in der That nur durch die Verankerung *kk* gehalten. Der obere Rand der Bleipfanne ist übrigens rechtwinkelig umgebogen und zwischen den Trägern *ii* und dem Mauerwerke der Pfeiler *hh* festgeklemmt; dadurch wird der Pfanne mehr Steifigkeit verliehen. An der Feuerseite, wo die Pfanne doch am heißesten wird und am ehesten nachgiebt, kann man sie durch eiserne Querschienen und Strebestangen *ll* schützen. Eine elegantere, aber etwas theurere Einrichtung ist folgende: statt der Mauerpfeiler *ee* sind gußeiserne Säulen vor-

handen, welche etwa in der Mitte ihrer Höhe Consolen tragen, auf welchen gußeiserne Platten aufliegen, die den Pfannenboden tragen. Dieselben Säulen sind

Fig. 272.



Fig. 273.

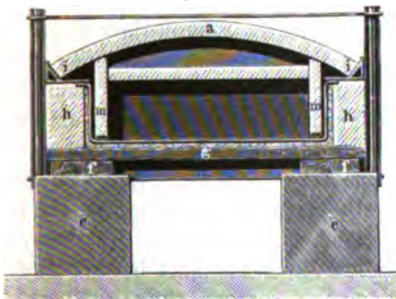


Fig. 275.

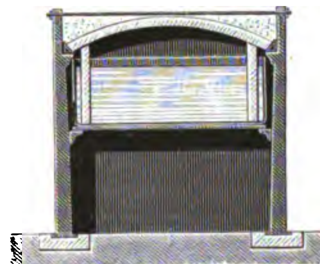
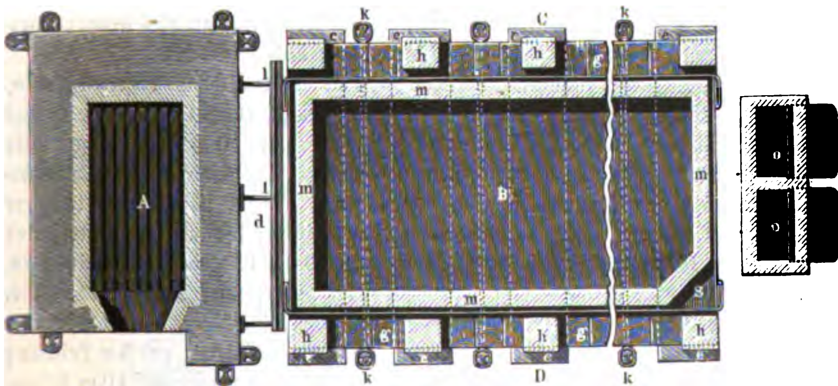


Fig. 274.



oben durch gußeiserne Querschienen verbunden, welche als Widerlager für das Pfannengewölbe dienen, und schließlich durch Zugstangen zusammengehalten. Fig. 275 wird dies deutlicher machen.

Der eigentliche Schutz der Pfanne gegen die Flamme wird nur durch die trockene Mauer *mm* bewirkt, welche innerhalb der Pfanne rings um ihre Wände herum aus den besten, härtesten, säurefesten Chamottesteinen, oder aus Platten von Steinzeug aufgeführt ist. An den Längsseiten reicht sie bis oben an das Gewölbe; an der Feuerseite nur bis zur Höhe der Pfanne selbst, und trägt dort die übergreifenden Chamotteplatten *c*; an der Fuchsseite sind ähnliche Platten *n*, welche bis zum Fuchs *o* reichen. Die Mauer *mm* steht etwa 25 mm von den Wänden der Pfanne ab und hat unten Lücken, so daß die Säure frei circuliren kann. Es ist klar ersichtlich, daß das Feuer nirgends das Blei selbst erreichen kann, und zudem ist die Pfanne auch außen durch Luftkühlung geschützt und kann nirgends zum Schmelzen oder auch nur zum Erweichen kommen. Will man die Seiten der Pfanne vor dem Ausbiegen schützen, so kann man dies durch gußeiserne Roste thun, welche die Abkühlung des Bleies nicht hindern. Die größte Gefahr eines Ausbiegens besteht immer an der Feuerseite, auf welche man also die größte Aufmerksamkeit verwenden muß. Auf dem Gewölbe sind Mannlöcher *pp* und ein Einfüllrohr, während die concentrirte Säure unten aus der von der Mauer und dem Gewölbe frei gelassenen Ecke *s* durch einen Heber continuirlich abgezogen wird; noch besser ist ein Ueberlaufrohr, welches vom Boden der Pfanne ausgeht und über deren Rand weggeht; seine Oeffnung kann leicht nach Bedürfniß verengt werden. Für die Schonung der Pfanne ist es am besten, wenn die frische, kalte Säure in den der Feuerbrücke zunächst liegenden Theil einfließt und ihn kühler hält, wogegen dann die concentrirte Säure vom Boden des entgegengesetzten Endes der Pfanne, also möglichst kalt, weggenommen wird. Die Säure ist dann immer noch zu heiß, um direct verwendet zu werden, und kommt daher in flache bleierne, außen mit Eisenschienen oder losem Holzgerippe verstärkte Kühlschiffe, von denen zu gleicher Zeit immer je eines gefüllt und der Inhalt des anderen verwendet wird; natürlich kann man auch sonstige Kühlvorrichtungen verwenden (vergl. darüber S. 500 ff.). Findet man, daß die Säure nicht hinreichend concentrirt abfließt, so verstärkt man das Feuer, oder verringert den Zufluß von verdünnter Säure, oder beides zugleich.

Die Breite der Pfannen ist durch diejenige des Walzbleies begrenzt, also, wenn man die Seiten mit je 45 cm in Anschlag bringt, etwa 1,5 m. Die Länge ist immer viel bedeutender; selten unter 6 m, aber bis 10 m. Je länger die Pfanne, um so besser wird das Feuer ausgenutzt. Der Consum von Brennmaterial bei diesen Pfannen ist mir nicht bekannt, obwohl ich sie selbst längere Zeit benutzt habe; er muß jedenfalls viel geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer sein. Bode (Gloverthurm, S. 18) schätzt ihn auf 10 bis 12 Proc. von der 60 grädigen Säure, jedoch ohne eigene Erfahrungen darin, bei „mittelguter Steinkohle". Die Reparaturen sind bei richtiger Anlage der Pfanne erheblich geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer, wie das ja in analogen Fällen immer eintritt, und die Leistung ist für gleichen Inhalt viel größer; eine Pfanne von 1,5 m Breite auf 10 m Länge war z. B. völlig ausreichend, um wöchentlich 80 Tons Säure von 60° B. (71° T.) aus Kammersäure von 52 bis 54° B. (56 bis 60° T.) zu erhalten.

Clough (Amerik. Pat., Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 173) hat sogar einen ganz ähnlichen Apparat vorgeschlagen, um Schwefelsäure auf 1,84 specif.

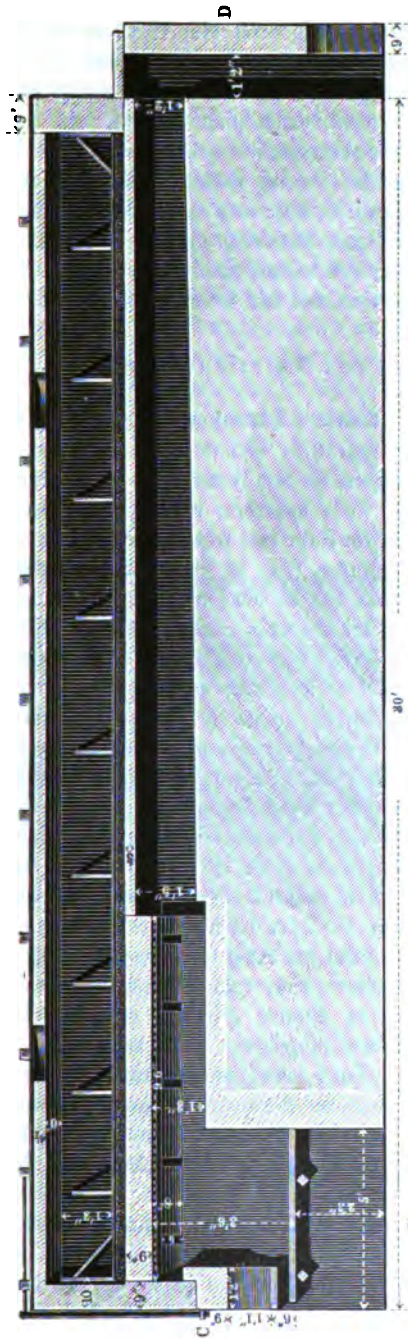


Fig. 276.

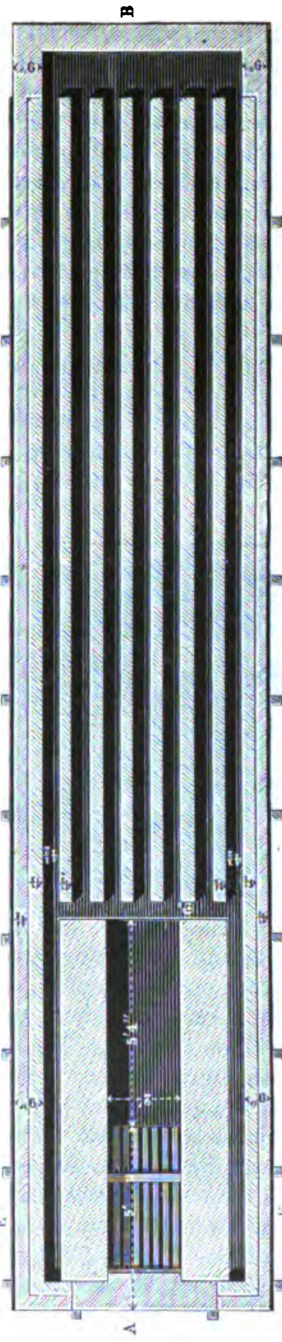


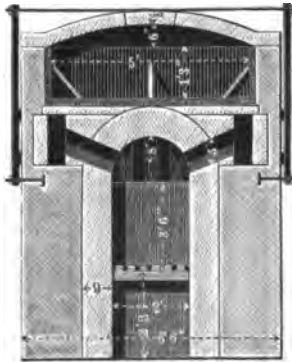
Fig. 277.

Gewicht zu concentriren, nämlich eine inwendig durch Mauerwerk vor der Flamme geschützte und auswendig durch kaltes Wasser abgekühlte Bleipfanne; zu letzterem Zwecke soll sie in einer weiteren Eisenpfanne stehen. E. Kopp macht mit allem Rechte darauf aufmerksam, daß dies schon darum nicht angeht, weil, wenn die Schwefelsäure sich dem Maximum der Concentration nähert, sie reichliche Dämpfe von Säure ausgiebt und dadurch großer Verlust entstehen muß. Storer will das nicht zugeben (Rep. de chim. appl. 3, 48); aber wenigstens in Europa hat man solche Pfannen wohl nie gebaut, und schwerlich auch in Amerika. Wenn man heiße Feuergase zur directen Concentration von Schwefelsäure anwenden will, so muß man ganz anders verfahren, wie wir später sehen werden.

2. Bleipfannen mit Unterfeuerung.

Diese Pfannen werden meist in kleineren Dimensionen angelegt, als die eben beschriebenen mit Oberfeuerung; der wesentliche Grund davon ist die verschiedene Abnutzung, welche sie erfahren, je nachdem sie dem Feuer mehr oder weniger ausgesetzt sind; außerdem ist auch die Concentration in diesem Falle eine sehr regelmäßige, indem man die Pfannen stets in Batterien in solcher Weise aufstellt, daß die schwache Säure in die eine, am Ende der Batterie gelegene Pfanne einfließt und dann immer aus einer Pfanne in die andere überfließt, bis sie endlich aus der am anderen Ende der Batterie gelegenen Pfanne hinreichend concentrirt abfließt, entweder zum sofortigen Gebrauch oder Verkauf, oder zur weiteren Concentration in Glas- oder Platingefäßen.

Fig. 278.



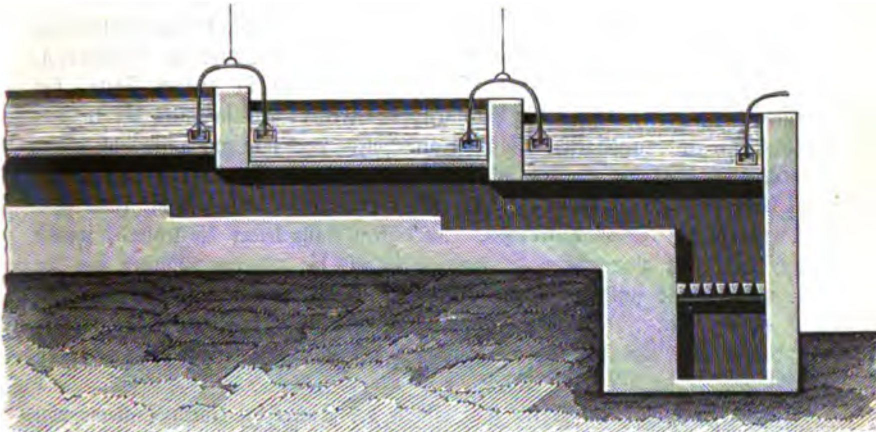
Lange Pfannen mit Unterfeuer aus einem Stück (wodurch an Blei gespart wird) sind übrigens nicht ausgeschlossen. Wenigstens in England kommen solche auch vor, und hat der Verfasser selbst mit einer solchen längere Zeit gearbeitet. In diesem Falle ist dann der erste, dem Feuer zunächst gelegene Theil durch ein Schutzgewölbe, der größere, hintere Theil des Pfannenbodens aber durch thönerne oder (besser) gußeiserne Platten geschützt, wie Fig. 276 und Fig. 277 (a. v. S.) und Fig. 278 deutlich zeigen. Ueber den letzteren befindet sich noch öfters eine dünne Schicht Sand, um dem Pfannenboden die Wärme gleichförmig mitzutheilen; doch muß dies der Wärmeleitung großen Eintrag thun. Die Pfanne ist hier durch eiserne, überbleite Stützen im Inneren abgesteift und mit einem Gewölbe zur Abführung der Dämpfe ins Freie oder in die Kammern bedeckt; letzteres wird meist unterlassen.

Auf dem Continent ist es dagegen allgemein gebräuchlich, kleinere Pfannen anzuwenden, von 1,5 bis 2,0 m Länge und Breite und 0,3 bis 0,4 m Tiefe, von denen meist vier bis sechs zu einer Batterie vereinigt sind. Sie werden aus 6 bis 7 mm dickem Bleibleche hergestellt, am besten auch wieder durch Aufbiegen der Ränder und Umfalten (nicht Ausschneiden) der Ecken. Zuweilen werden sie auch,

und zwar in sehr großer Dicke (20 mm), aus Blei gegossen und dann ohne eiserne Unterlage dem Feuer direct ausgesetzt; dies ist jedoch in keiner Weise zu empfehlen.

Ihre Aufstellung ist sehr häufig terrassenförmig, jede Pfanne etwa 6 cm tiefer stehend als die vorhergehende, wie es Fig. 279 zeigt; in anderen Fällen aber auf gleichem Niveau; zuweilen ist in diesem Falle ihre Höhe verschieden, und zwar ist die Pfanne, in welche die frische Säure einfließt, die höchste (0,4 m) und jede folgende Pfanne etwas niedriger, bis die letzte Pfanne, für die concentrirte Säure, nur 0,3 m Tiefe hat. Jedenfalls wird ein Ueberfließen der Säure von einem Ende des Systems nach dem anderen hervorgebracht. Bräuning (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuß. Staate 1877, S. 142, Taf. V) giebt eine Zeichnung der zu Oker fungirenden Pfannen, welche eigentlich nur eine einzige, durch Scheidewände in sieben einzelne Abtheilungen in gleicher Höhe und gleichem Niveau getrennte Abtheilungen vorstellt. Die Construction bietet

Fig. 279.



nichts Besonderes dar, außer daß das Feuer des Rostes im Centrum von vorn nach hinten und dann wieder an beiden Seiten von hinten nach vorn zurückgeführt wird.

Zum Ueberleiten der Säure aus einer Pfanne in die andere dienen oft continuirlich wirkende Becherheber, wie das z. B. aus Fig. 279 ersichtlich ist. Da jedoch solche Heber, bei dem sehr langsamen Strome und dem geringen Niveauunterschiede, leicht durch Eintreten von Luftblasen versagen, so sollte man unbedingt außerdem noch einen Ueberlaufsschnabel von jeder höheren in die tiefere Pfanne haben, um dem Ueberlaufen über den Pfannenrand vorzubeugen. Noch besser ist es, statt des Hebers die auf der Zeichnung von Bode (s. u.) angewendete Einrichtung zum Ueberlaufen anzubringen, wobei Ablaufröhren mit in die nächste Pfanne übergreifendem Schnabel in jeder Pfanne angebracht sind, welche die Säure immer vom Boden der Pfanne wegnehmen und in die nächste Pfanne oben abliefern, also gerade so, wie es am rationellsten ist. Jedoch ist diese Ein-

richtung wegen des Angriffes der Säure auf die Löthstellen vielen Reparaturen ausgesetzt, und ist wohl ganz unnöthig, wenn man nur eine ganz flache Säureschicht in den Pfannen hält, wie es später ohnehin empfohlen werden wird.

In die erste (schwache) Pfanne läuft die Kammersäure in regulirtem Strahl ein, und aus der starken Pfanne ohne besondere Regulirung ab; man muß eben den Einlauf so stellen, daß der Auslauf stark genug bleibt.

Die Pfannen sind immer durch gußeiserne Unterlagen gestützt und vor der unmittelbaren Wirkung des Feuers geschützt; am Feuerende sind diese Gußplatten dicker als weiter unten; nach Schwarzenberg nimmt die Dicke von 5 bis auf 2 cm ab. Häufig wird übrigens die erste Pfanne, unter welcher sich der Feuerherd selbst befindet, durch ein Gewölbe vor der Stichflamme geschützt.

Ueber die Anordnung der Pfannen, was ihre Feuerung betrifft, ist man nicht ganz einig. Früher war am gewöhnlichsten die Anordnung, daß das Feuer unter der stärksten resp. niedrigsten Pfanne angebracht war und von da nach hinten ging, so daß es die schwächste Pfanne mit frischer Säure zuletzt bestrich. Dann herrscht die größte Hitze da, wo sie am meisten nöthig ist, weil die Concentration der stärksten Säure am schwersten und ihr Siedepunkt am höchsten ist, und zweitens kommen die Feuergase zuletzt mit kalter Säure in Berührung, werden also möglichst ausgenutzt. Zugleich kann auch in diesem Falle, bei terrassenförmiger Anordnung der Pfannen, das Feuer, das ja unter der tiefsten Pfanne liegt, eine aufsteigende Richtung annehmen, was ihm am natürlichsten ist.

Trotzdem hat die Praxis sich für die umgekehrte Anordnung entschieden, wobei die Feuerung sich unter der schwächsten Pfanne befindet und die Feuergase die stärkste Pfanne zuletzt bestreichen. In diesem Falle leidet die letztere, welche sonst viel schneller abgenutzt wird, kaum mehr als die anderen Pfannen und die Verdampfung geht immer noch in genügender Weise vor sich, obwohl jedenfalls etwas mehr Brennmaterial verbraucht wird, als bei der früheren, theoretisch rationelleren, aber den speciellen Umständen des Falles weniger gut entsprechenden Anordnung.

Bode giebt die Temperatur und Stärke der Säure bei einem Systeme von sechs Pfannen, wo das Feuer in derselben Richtung wie die Säure ging, und fand sie wie folgt:

	Einlauf	1. Pf.	2. Pf.	3. Pf.	4. Pf.	5. Pf.	6. Pf.	
a	25° C.	112°	150°	160°	148°	145°	143°	Temp.
	51° B.	52°	54°	56°	57 1/2°	59°	60°	Stärke
b	24° C.	110°	145°	156°	145°	142°	142°	Temp.
	51° B.	52°	53 1/2°	55 1/2°	57 1/2°	59°	60°	Stärke.

Er macht darauf aufmerksam, daß hier die dritte Pfanne am heißesten ist (und auch, neben der sechsten, am häufigsten erneuert werden muß), daß also die Feuergase von da ab sehr schlecht ausgenutzt werden. Nach seiner Erfahrung verbrauchte dieses System 20 Thle. und mehr mittelmäßiger Steinkohle auf 100 60gräd. Schwefelsäure, dagegen bei seiner Anlage, wo das Feuer der Säure entgegenkommt und welche unten dargestellt ist, nur 15 bis 16 Thle. derselben

Kohle, im Durchschnitt mehrerer Jahre. Dabei kann man pro 1 qm Pfannenboden etwa 500 kg verstärkte Säure von 60° B. rechnen, auf das ganze gezeichnete Pfannensystem also in 24 Stunden bis 6500 kg Säure.

Bei einem ähnlichen Systeme von vier Pfannen fand Bode:

Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne.	4. Pfanne
20° C.	52° C.	78° C.	120° C.	138° C.
50° B.	—	—	—	60° B.,

bei drei Pfannen, durch Abhitze von Kiesöfen erwärmt:

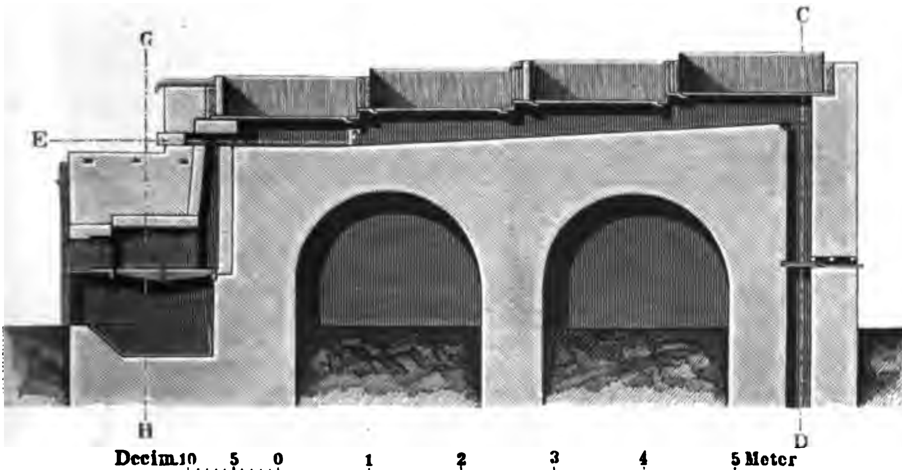
Zulauf (vorgewärmt)	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
70° C.	105° C.	128° C.	147° C.
57° C.	92° C.	106° C.	125° C.
50° B.	—	—	60° B.

Bei drei durch Abhitze eines Platinkessels geheizten Pfannen:

	Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
a)	18° C.	86° C.	118° C.	130° C.
	56 1/2° B.	57° B.	57 1/2° B.	58 1/2° B.
b)	20° C.	90° C.	120° C.	132° C.
	56° B.	57° B.	57 1/2° B.	58 1/2° B.

Nach Hasenclever (Berl. Ber. 5, 504) arbeitet man überhaupt zweckmäßig in diesen Pfannen mit dem Thermometer, um jeder Gefahr vorzubeugen.

Fig. 280.



Die Figuren 280 bis 283 geben das eine von Bode gezeichnete und in der Praxis ausgeführte Pfannensystem wieder. Dabei ist sogenannte Vorfeuerung vorhanden, um die erste Pfanne zu schützen. Noch günstiger scheint die ebenfalls von Bode gezeichnete Construction, ohne Vorfeuerung, aber mit Schutzgewölbe, zu

wirken, welche in Figuren 284 bis 287 wiedergegeben ist, und wobei auf 11 qm Pfannenfläche, mit 0,6 qm Rostfläche, in 24 Stunden 5000 kg 60gräd. Schwefelsäure mit einem Aufwande von 12 bis 14 Proc. schlesischer Steinkohle erhalten werden. Die Figuren 284 und 285 zeigen eine Abänderung der Feuerung,

Fig. 281.

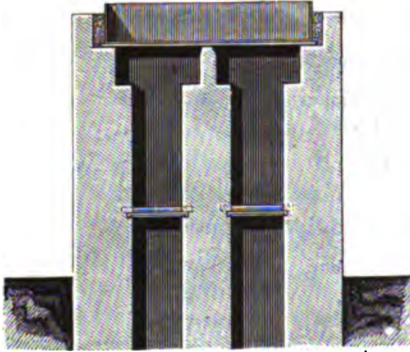


Fig. 283.



Fig. 282.

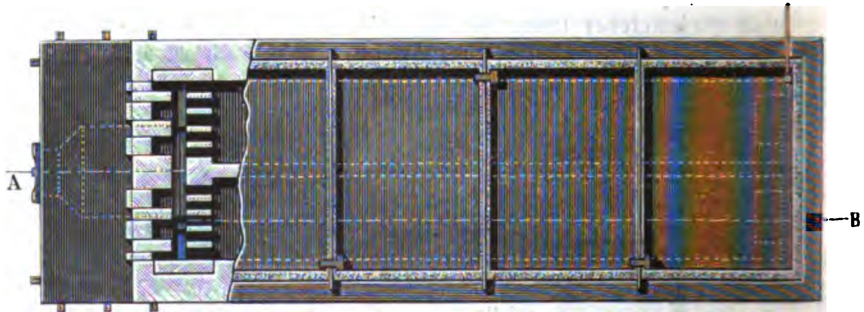
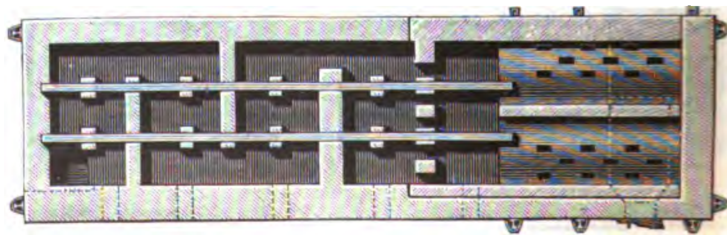


Fig. 284.



wobei nach Fairnbairn's System zwei getrennte Roste vorhanden sind; die Feuergewölbe gehen hier bis unter die zweite Pfanne. In allen diesen Beispielen liegt die Feuerung noch unter der starken Pfanne, während man jetzt umgekehrt verfahren würde, wie wir oben gesehen haben.

Nach Scheurer-Kestner (Wurtz, Dict. d. Chemie 3, 159) kann man schon mit vier Pfannen von je 2 m Länge auf 1,2 m Breite die Wärme der Feuerung so ausnutzen, daß man in 24 Stunden darin eine Menge von Schwefelsäure, entsprechend 3000 kg SO_4H_2, von 51 auf 62° B. (54½ auf 75° D.), mit einem Aufwande von nur 500 kg Steinkohlen concentriren kann.

Fig. 285.

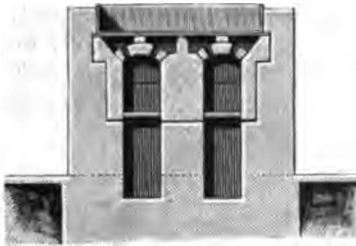
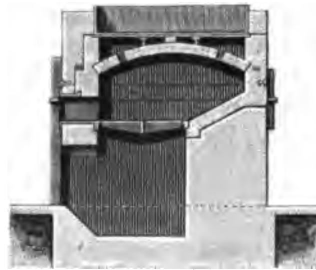
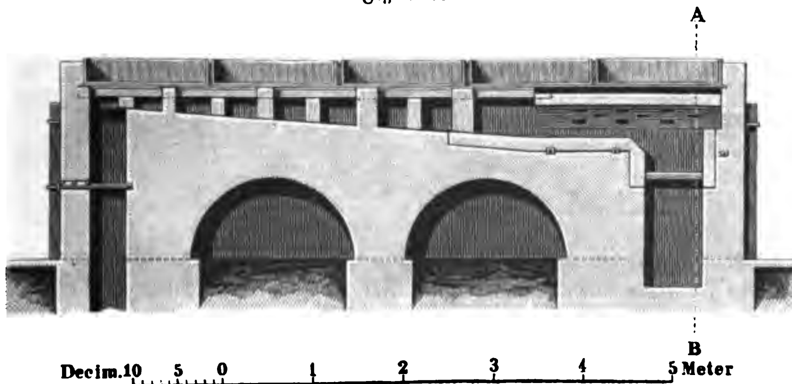


Fig. 286.



Man kann nach Bode (Gloverthurm, S. 16) die Anlagekosten einer Concentration mit Unterfeuer nach den Figuren 280 bis 283 auf 3000 Mark, die Kosten für Abnutzung und Instandhaltung des Apparates auf 12 Proc. des

Fig. 287.



Neuwerthes setzen, und jährlich auf 280 bis 300 Betriebstage rechnen, so daß die Kosten der Abdampfung per 50 kg 60gräd. Säure (= 71° D.) sich folgendermaßen stellen:

7½ kg Steinkohle à 70 Pf. pro Ctr. . . .	10,50 Pf.
Lohn	6,00 „
Abnutzung und Instandhaltung	1,25 „
zusammen	17,75 Pf.

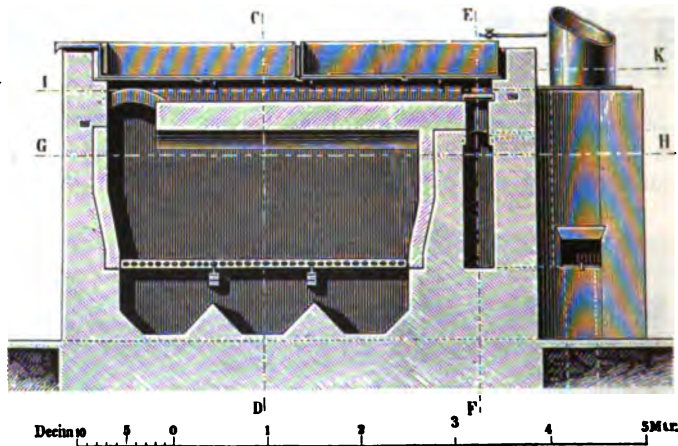
In vier aus der Praxis entnommenen Beispielen kamen die Kosten auf 13,72 bis 16,04 Pf.

3. Bleipfannen mit Feuerung durch abgehende Hitze.

Wenn in einer Fabrik Platinapparate zur Darstellung von Säure von 1,84 specif. Gew. vorhanden sind, so kann das Feuer unter diesen nie so vollständig ausgenutzt werden, daß man die Abhitze nicht noch zur Heizung von Bleipfannen mit verwenden könnte, und in der That geschieht dies auch fast allgemein.

Einer allgemeineren Anwendung fähig und quantitativ viel wirksamer ist die Benutzung der abgehenden Hitze von Pyritbrennern, resp. Schwefelöfen, zur Verstärkung der Kammersäure. Wo kein Gloverthurm vorhanden ist, welcher diese abgehende Hitze in anderer und allerdings noch vortheilhafterer Weise zu Nutze macht, scheint dieses Verfahren sicher das rationellste, da auch hier dieselbe

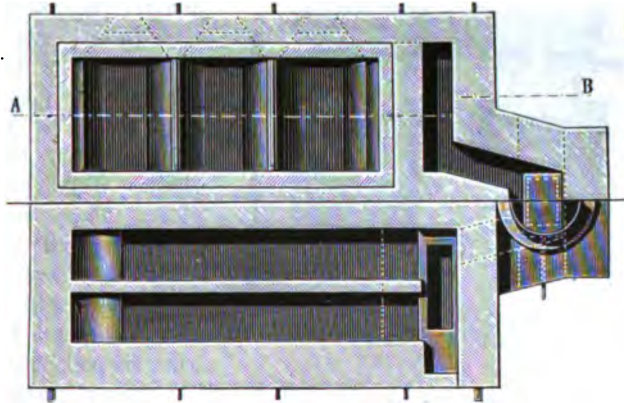
Fig. 288.



Operation, welche die Verstärkung der Schwefelsäure bewirkt, zugleich eine andere nützliche Function ausübt, nämlich die Abkühlung der Ofengase, ehe sie in die Bleikammern gehen. Die hier in Anwendung kommenden Pfannen sind im Allgemeinen ganz ebenso gebaut, wie diejenigen für Concentration mit directem Unterfeuer. Sie sind meistens auf den Pyritöfen selbst angebracht, wo sie freilich nicht direct oder nur durch eine Eisenplatte geschützt über dem brennenden Erze liegen dürfen, sondern durch ein Ziegelgewölbe davon getrennt sein müssen. In anderen Fällen läuft über den Pyritöfen erst ein, zugleich als Staubkammer dienender, breiter Gascanal, und erst auf diesem befinden sich die Säurepfannen (siehe z. B. Malétra's Ofen, Fig. 69 und 70, S. 233). In anderen Fällen, wo man besorgt, die Pfannen möchten in die Pyritöfen lecken, bringt man sie nicht über diesen, sondern erst auf der Verlängerung des Gascanals an; Hasenclever (Hofmann's Bericht 1, 186) räth sogar, gleich noch einen zweiten Gascanal anzulegen, den man bei Reparaturen der Pfannen benutzen kann. Man wird freilich die Hitze der Röstgase dabei nicht so gut ausnutzen können, als wenn die Pfannen

direct auf den Oefen stehen, und man kann auch im letzteren Falle irgend welcher Gefahr des Einlaufens dadurch vorbeugen, daß man die Eisenplatten, auf welchen die Pfannen ruhen, mit einem Rande und einem Ausflußrohre versieht (Bode, Gloverthurm, S. 90), also ganz, wie dies oben für die Salpeteröfen für das Natriumbisulfat beschrieben worden ist. Aber auf der anderen Seite hat man

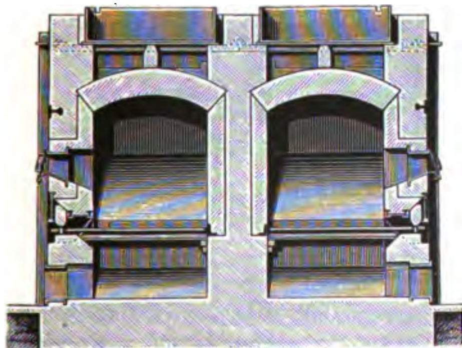
Fig. 289.



z. B. in Oker (nach Bräuning) bemerkt, daß durch die auf den Röstöfen angebrachten Pfannen, wenigstens bei schwefelärmeren Erzen, den Oefen mehr Wärme entzogen wird, als es für den guten Verlauf des Röstprocesses zulässig ist.

Während man an einigen Orten mit Hilfe solcher Pfannen über den Kiesöfen sämmtliche Kammersäure von 50 oder 52 bis 60° B. (53 oder 54½ auf 71° D.) concentrirt, kann man dies an anderen Orten nicht thun und muß doch noch etwas Kohlen zur Vervollständigung der Concentration aufwenden.

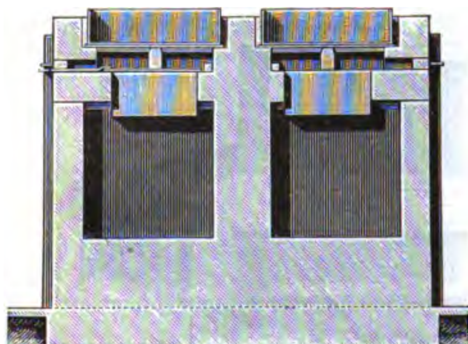
Fig. 290.



In den Figuren 288 bis 294 ist eine von Bode wirklich ausgeführte Anlage dargestellt, welche zugleich die von ihm angewendeten Pyritöfen zeigt. Sie gehört zu einem Kammersysteme von 1120 cbm, und jeder Ofen erhält im Mittel täglich 800 kg Schwefelkies von Altenhunden, circa 42 Proc. Schwefel enthaltend. Die Rostfläche eines Ofens hat 3,2 qm Oberfläche; die Roststäbe sind elliptisch, 74 × 40 mm, einzeln drehbar; das Gewölbe 1,31 m über dem Roste, mit 17½ cm Sprung. Die Zeichnungen zeigen, wie man jeden der beiden Oefen für sich absperren kann. Die Pfannen sind von Blei, 1,91 × 1,28 × 0,355 m, aus Blech von 40,6 kg pro 1 qm. Sie geben

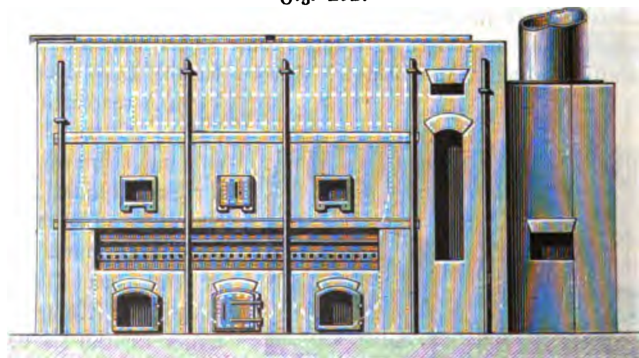
in 24 Stunden bei 1500 kg Kiesverbrauch im Ganzen 2250 kg 60gräd. Säure (71° D.), also 250 kg mehr, als die Kammer in gleicher Zeit produciren kann; aber da man zugleich 750 bis 900 kg täglich für den Gay-Lussacthurm einzudampfen hat, so entsteht aus obiger Mehrleistung keine Unbequemlichkeit. Man setzte bei diesen Oefen jedes Jahr drei neue Pfannen ein, indem man nie wartete, bis eine Pfanne nahe am Durchbrennen war, sondern sie erneuerte, ehe noch das Blech zu dünn geworden ist; dies ist überhaupt unbedingt zu empfehlen. Uebrigens betrifft die Erneuerung immer nur die Pfannen für starke Säure; diejenigen für schwache Säure leiden fast gar nicht. Man macht deshalb zweckmäßig die Pfannen für starke Säure von vornherein aus sehr starkem Blei (bis 13 mm oder 150 kg pro 1 qm), wo sie dann bis zwei Jahre lang gehen.

Fig. 291.



Bode beschreibt a. a. O. auch noch eine Reihe anderer Anlagen und giebt deren Leistungen an; auch Beschreibung und Zeichnung eines Schwefelofens mit Abdampfpfanne.

Fig. 292.



Die Kosten der Concentration belaufen sich in diesem Falle nur auf einen geringen Antheil an dem Lohne der Ofenarbeiter und auf diejenigen der Pfannenerneuerung; Bode berechnet sie in dem concreten Falle der oben gezeichneten Anlage auf 2,2 Pf. pro 50 kg 60gräd. Säure und schlägt sie für andere, weniger günstige Fälle auf 3 bis 5 Pf. pro 50 kg an.

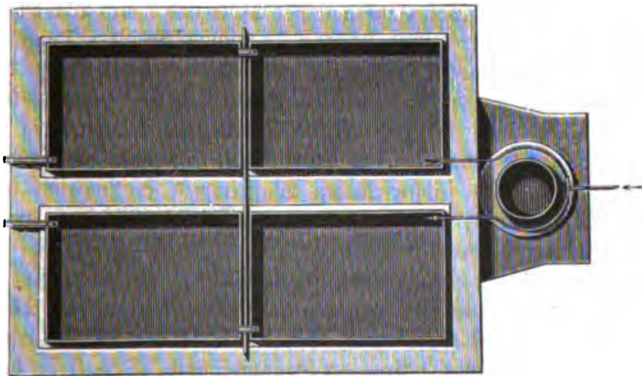
Verschiedene Fabrikanten und Directoren, darunter solche von großer Erfahrung, haben mich noch ganz neuerdings versichert, daß es nicht rationell sei,

die Säure oben auf den Pyritöfen zu concentriren, da die durch Lecke entstehenden Unannehmlichkeiten und fortwährenden Reparaturen die Kosten der Eindampfung durch eine besondere Feuerung mehr als aufwögen. Dem muß ich aber entgegensetzen, daß ich eine erhebliche Zahl von Fabriken kenne, wo auf den Pyritöfen Säurepfannen angebracht sind, und wo diese Anordnung schon seit vielen Jahren (in einem speciellen Falle kann ich von 19 Jahren reden) ohne irgend welche Schwierigkeiten im Gange ist. Dies ist ein vollgiltiger Beweis, daß die durch Lecken der Pfannen verursachten Unannehmlichkeiten vermieden werden können, wenn man die Pfannen richtig anlegt, und ferner dafür sorgt, daß keine tiefe Säureschicht in ihnen stehen bleibt. Wo die Pfannen nicht direct auf den Oefen selbst, sondern auf dem Gascanale (der selbst wieder auf dem Ofen befindlich sein kann) stehen, wo ihr Boden gehörig durch Gußeisenplatten geschützt ist, und wo man nur eine niedrige Säureschicht (10 bis 15 cm) in ihnen verweilen läßt, da halten sie sich so lange wie man will. Man kann sogar sagen, daß diese Einrichtung, wobei ein Theil der Hitze der Röstgase schon hier ausgenutzt wird und nur der andere Theil noch im Glover wirkt, wohl der beste und billigste Weg ist, um Säure in

Fig. 293.



Fig. 294.



größerer Reinheit zu gewinnen, als das im Gloverthurme möglich ist. Letzterer wirkt dann mehr als Denitrirungs- wie als Concentrationsapparat, und die in ihm producirte Säure wird nur oder doch hauptsächlich für den Gay-Lussacthurm gebraucht, während die Pfannen auf den Kiesöfen die Verkaufssäure liefern.

Man wird allerdings eine und dieselbe Pfanne nicht bis zur vollkommenen Abnutzung treiben dürfen, sondern wird sie nach mehreren Jahren immer wieder erneuern müssen (selbstverständlich nicht öfter, als dies auch bei mit freiem Feuer geheizten Pfannen nöthig ist), wobei ja der Bleiwerth der alten Pfanne die Kosten der neuen zum großen Theile bezahlt.

Bei Schwefelöfen kann man ganz ebenso gut die Hitze der Gase zur Concentration der Säure benutzen, und ist dies das einzig rationelle Verfahren. In diesem Falle bedeckt man die Oefen nicht mit einem Gewölbe, sondern mit 25 mm dicken Gußeisenplatten, auf welche flache Bleipfannen gestellt werden, wie dies z. B. bei den Stahl'schen Schwefelöfen (S. 180, 181) deutlich gezeigt ist. Bei den H. Glover'schen Oefen (S. 185) kommt hierzu noch eine Platinschale. Die theilweise Ausnutzung der Wärme hindert nicht im mindesten die Verwendung der Gase in einem Gloverthurme; ich habe diese Combination mehrfach in Amerika gesehen, wo man den Gloverthurm zur Denitrirung und Concentration der für den Gay-Lussacthurm bestimmten Säure benutzte, während die Verkaufssäure in Bleipfannen auf den Schwefelöfen von 52 bis 60° B. (54 1/2 auf 71° D.) concentrirt wird. Die Gloversäure kommt dabei noch immer 62° B. (75° D.) stark und 126 bis 130° C. warm heraus.

4. Pfannen mit Heizung durch gespannten Wasserdampf in Bleischlangen.

Nach Hasenclever (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 504) rührt die erste Idee, Schwefelsäure mit indirectem Wasserdampfe zu concentriren, von Carlier, dem damaligen Dirigenten der Fabrik von F. Curtius zu Duisburg, her. Nach verschiedenen Versuchen verwendet man dort zur Säureconcentration mit Blei ausgekleidete Holzkästen von 4 m im Quadrat, auf deren Boden zwei Bleischlangen von je 45 m Länge, 0,03 m lichter Weite und 7 mm Wandstärke liegen, durch welche Dampf von 3 Atmosphären Spannung strömt. Damit das Condensationswasser gut ablaufen kann, giebt man dem Boden der Gefäße die Gestalt einer abgestumpften Pyramide, so daß die Behälter in der Mitte 0,60, an den Seiten nur 0,30 m hoch sind. Die beiden Enden jeder Dampfleitung stehen mit einem tiefer liegenden Dampfkessel in Verbindung, in welchen das Condensationswasser vermittelst eines selbstwirkenden Wassertopfes continuirlich zurückfließt. Wenn die Säure auf 1,7 specif. Gew. concentrirt ist, läßt man sie in einen Bleikasten einlaufen, durch welchen ein Schlangenrohr gelegt ist; durch die Schlange läuft die frisch einzufüllende Kammersäure, und wärmt sich dabei vor. In einem Apparate von der angegebenen Größe werden pro 24 Stunden 5000 kg 60gräd. Säure aus 50gräd. Säure (71° D. aus 53° D.) erhalten, mit einem Kohlenverbrauche von 9 Proc. der 60gräd. Säure. Dem Kessel braucht nur in dem Maße Wasser zugeführt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über den Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei etwaigem Platzen der Dampfröhren zu verhüten, daß durch die umhergeschleuderte heiße Schwefelsäure Jemand zu Schaden kommt. Wegen der niedrigen Temperatur verflüchtigt sich keine Schwefelsäure; das Verfahren hat

auch noch den großen Vorzug der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauches und geringen Arbeitslohnes.

Obigem Urtheile von Hasenclever stimmt auch Bode vollkommen bei (Gloverthurm, S. 31).

Der Bleiverbrauch beträgt bei diesem Verfahren (Hasenclever in Hofmann's Bericht 1875, 1, 185) pro Tonne Schwefelsäure 0,2 kg Blei. Die Dampfröhren werden besonders an den Stellen angegriffen, wo sie in die Schwefelsäure eintauchen, weil der darauf angesammelte Staub durch Capillarität Säure über das Pfannenniveau ansaugt und sehr bald zu weit concentrirt. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas größerem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelöthet hat, ist obigem Uebelstande abgeholfen, weil der feuchte Staub jetzt nicht mehr durch Dampf erwärmt wird.

Die Figuren 295 u. 296 (a. f. S.) geben (nach Bode, Gloverthurm, S. 27) einen ähnlichen Apparat wieder, welcher ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird. Der betreffende Kasten von 3,20 × 4,50 m Oberfläche und 0,40 m Tiefe in der Mitte, 0,30 m Tiefe an den Rändern, mit Dampf von $2^1/_2$ Atmosphären geheizt, liefert in 24 Stunden 5000 kg 60gräd. Säure, mit einem Aufwande von 500 kg schlesischer Steinkohle, also 10 Proc., während andere für gleiches Quantum nur 8 Proc. brauchen; dagegen fand Bode an anderen Orten wieder 15 bis 18 Proc.

Die Dampfschlange muß je ein Ventil am Ein- und Austritte haben, am besten so zugänglich, daß der Arbeiter es schließen kann, auch wenn die Schlange berstet. Die Schlange und das Rücklaufsrohr müssen durchaus so angelegt werden, daß sich keine Wassersäcke bilden können. Zum Ausbleien wendet man Blei von 30 bis 50 kg pro 1 qm an.

Es ist sehr wichtig, den Ablauf der Säure so anzulegen, daß die Dampfschlange auch beim Ablassen immer bedeckt bleibt und nie der Luft ausgesetzt wird, wobei das Blei sehr angegriffen wird. Man soll die Schlange jedes Jahr durch eine frische ersetzen, auch wenn noch keine Zeichen von Abnutzung sichtbar sind.

Die gesammten Concentrationskosten nach diesem Systeme, für Bedienung, Abnutzung des Bleies und des Dampfkessels und Kohlen (bei 9 Proc. Verbrauch davon), rechnet Bode auf 10 bis 11 Pf. pro 50 kg 60gräd. Säure (71° D.).

Manche Fabrikanten lassen das Condensationswasser nicht in den Kessel zurückfließen, aus Furcht davor, daß entweder Kesselexplosionen oder Beschädigung des Kessels durch eindringende Säure stattfinden könnte, und gerade daraus erklärt sich der oben angeführte höhere Kohlenverbrauch. Bode macht (a. a. O.) darauf aufmerksam, daß letzteres überhaupt nicht zu befürchten sei, weil beim Bersten des Dampfrohres der ausblasende Dampf die Säure nicht hineinlassen wird, und daß das erstere auch sehr wenig zu befürchten steht, wenn man das Rückflußrohr nicht in den Wasserraum, sondern in den Dampfdom eintreten läßt.

Das Verfahren der Concentration mit Dampf liefert jedenfalls die reinste Säure, und wurde früher auch für billiger als die anderen, mit Ausnahme der durch Abhitze geheizten Pfannen oder des Gloverthurmes gehalten; daher hat sich auch ihre Anwendung in Deutschland ziemlich viel verbreitet. Nach späteren

Nachrichten (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. 1, 75) wären die Resultate mit Dampfpfannen nicht so günstig, als man es früher angegeben hat; auch aus einer Notiz bei Bräuning, S. 142, scheint dies hervorzugehen.

Fig. 295.

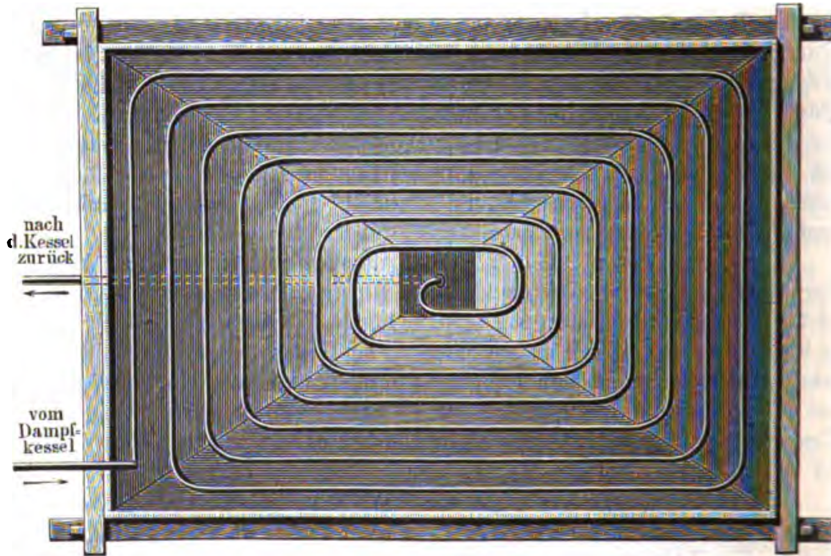
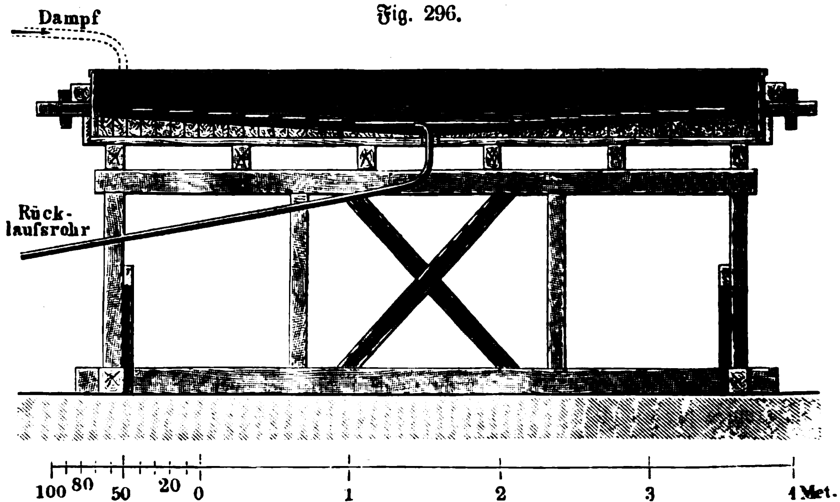


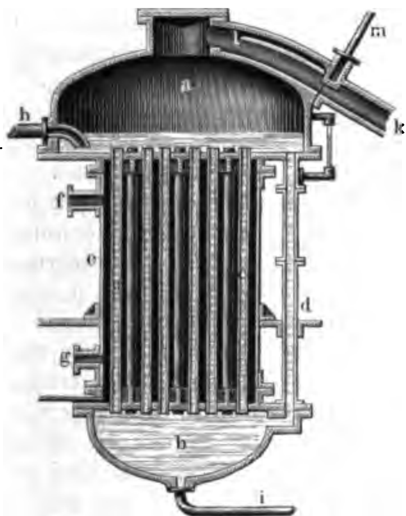
Fig. 296.



Stahl empfiehlt, Dampf von nur zwei Atmosphären Druck anzuwenden, wodurch die Gefahr eines Berstens von Röhren auf ein Minimum verringert wird.

Verschiedene neue Dampfconcentrationsapparate für Schwefelsäure sind in Verbindung mit Eisbereitungsmaschinen eingeführt worden, und zwar sämmtlich nach dem Princip der Röhrenkessel. Wir erwähnen hier den Apparat von Kux (Deutsch. Pat. Nr. 31 277), Fig. 297. Der obere Theil *a* und der untere *b* sind durch viele Röhren *c*, *c* mit einander verbunden; durch diese, sowie das äußere Rohr *d* circulirt die Säure. Das ganze System ist von einem Mantel *e* umgeben, in welchen durch *f* Dampf eintritt, der durch *g* austritt. Die verdünnte Säure tritt bei *h* ein, die concentrirte fließt bei *i* aus; *k* führt die Dämpfe ab und ein Wasserrohr *m*, das sich inwendig in ein vielfach durchlöchertes Rohr *l* fortsetzt, condensirt die übergerissene Säure.

Fig. 297.



Egells (Deutsch. Pat. Nr. 31 620) beschreibt einen sehr ähnlichen Apparat, in dem die Röhren horizontal liegen und besondere Vorrichtungen ein Durchbiegen derselben verhüten. C. Kurtz (Deutsch. Pat. Nr. 37 713) wendet Bleiröhren an, welche inwendig durch Eisenröhren versteift sind. Der Internationale Vacuum-Eismaschinenverein (D. Pat. Nr. 38015) combinirt eine Bleipfanne mit seitlich davor angebrachten Verdampfungsschlangen.

Concentration bis 60° B. (71° D.) in Platinschalen.

Concentration in Platinschalen in Faure und Keßler's Apparat. Die Erfinder geben an, daß man damit nur 7 Proc. Steinkohle zur Concentration von 50 auf 60° B. (53 auf 71° D.) gebrauche, wovon noch $4^1/_2$ bis 5 Proc. abgehen, wenn man den Dampf für die Bleikammern benutzt. Dies könnte man freilich bei jedem anderen Systeme ebenso gut thun, thut es aber wohl sehr selten, weil zu viel falsche Luft mitgeht. Nach Bode (Gloverthurm, S. 90) braucht man aber in der That in einer Fabrik $10^1/_2$ Proc. Kohlen, wobei man das erwärmte Kühlwasser zur Kesselspeisung verwendet. Das System, auf Concentration bis 60° B. angewendet, scheint nicht einmal mit den Dampfpfannen concurriren zu können, geschweige denn mit den durch Abhitze gefeuerten Pfannen oder dem Gloverthurme, und kann es am wenigsten, wenn man die hohen Anlagekosten dabei bedenkt.

Die letzte Concentration der Schwefelsäure.

Wir haben gesehen, daß wir in den Bleipfannen nur bis zu einer Concentration von 60° oder höchstens 62° B. (71 bis 75° D.) gehen können, letzteres nicht, ohne das Blei schon ziemlich beträchtlich anzugreifen. Im Gloverthurme könnte man zwar etwas weiter gehen, da das Blei desselben durch die Ausfütterung so geschützt ist, daß es nur wenig angegriffen wird; die Säure wird eben gar nicht in Berührung mit dem Blei, sondern mit den Kieseln, Scherben u. dgl. der Füllung durch die heißen Röstgase concentrirt und kommt unten mit nur etwa 130° C. an, so daß selbst der Boden des Thurmes (welcher übrigens sehr dick gemacht wird) nicht merklich angegriffen wird. In der That gehen diejenigen Fabriken, welche den Gloverthurm mit heißen Gasen von reichen Erzen betreiben, und deren Kammersäure schon 54 bis 55° B. (60 bis 61,5° D.) stark ist, regelmäßig bis zu einer Concentration von 1,760 oder etwas über 62° B. und in einzelnen Fällen kommt man sogar auf 63° B. (78° D.), doch ist dies nur Ausnahme und dürfte schon wegen der Haltbarkeit des Thurmes Bedenken erregen; ohne dieses Bedenken würde allerdings gerade die Concentration durch heiße Röstgase im Gloverthurme durch entsprechende Modification desselben die billigste Methode zur letzten Concentration der Schwefelsäure sein, weil die dabei entweichenden Dämpfe in die Kammer gelangen, und somit nichts verloren geht.

Die Concentration über den Punkt hinaus, welchen man in Bleipfannen, resp. dem Gloverthurme, erreichen kann, ist nun eine viel schwierigere Aufgabe, welche unverhältnißmäßig mehr Kosten verursacht, als die erste Concentration. Bis auf die neueste Zeit waren alle anderen in diesem Capitel erwähnten Mittel ohne praktischen Erfolg gewesen, etwa mit Ausnahme von Gußeisen, und da man dies nur oberhalb des Punktes anwenden kann, auf welchen man bei der Concentration auf 66° B. (84° D.) gewöhnlich kommt, so war man nach wie vor auf Apparate aus Glas oder Platin angewiesen, von denen die ersten durch ihre beschränkte Größe und Zerbrechlichkeit, und die letzteren durch ihren ungemein hohen Preis, bei immerhin nur beschränkter Dauer, große Bedenken gegen sich haben, welche ihre Anwendung sowohl kostspielig als lästig machen.

Nun wird freilich bei Weitem die größte Menge der Schwefelsäure in der Technik von keiner höheren Stärke, als man in Blei erreichen kann, meist sogar von einer niedrigeren gebraucht. Zur Sulfatfabrikation, also mittelbar zur Sodafabrikation, braucht man Säure von höchstens 60° B. (71° D.), und die englischen Fabriken verdünnen in der That ihre Gloverthurmsäure in der Regel mit Kammersäure bis auf diesen Grad, oder lassen absichtlich nur so viel 62grädige Säure (75° D.) im Gloverthurme entstehen, als sie für den Betrieb des Gay-Lussacthurmes gebrauchen, und halten die übrige Säure etwas schwächer, was man ja auch durch Mehraufgabe von Kammersäure vollständig in der Hand hat. Für Superphosphatfabrikation wird die Säure meist noch schwächer genommen, und weitaus die meiste Schwefelsäure, welche überhaupt gemacht wird, wird ja für diese beiden Zwecke verwendet. In fast allen Fällen findet freilich die Sulfat- und Superphosphatfabrikation schon in derselben Fabrik wie die Schwefelsäure-

fabrikation selbst statt, und geht man dann selbstredend nicht weiter als man braucht.

Was indessen diejenige Schwefelsäure betrifft, welche von den Fabriken verkauft wird, so kommt hier ein Motiv in Betracht, das es in vielen Fällen räthlich erscheinen läßt, die großen Kosten und Umstände einer möglichst hohen Concentration der Schwefelsäure selbst dann nicht zu scheuen, wenn der Consument auch gar nicht so starke Schwefelsäure verwendet und sie zu seinem Gebrauche erst verdünnen muß. Dieses sind die erhöhten Kosten der Verpackung und des Transportes, welche für ein und dasselbe Gewicht an wirklicher Säure bezahlt werden müssen, wenn sie in verdünnterem, gegenüber den Kosten, wenn sie in concentrirterem Zustande versendet wird.

Seit Einführung der eisernen Kesselwagen statt der noch vor 15 Jahren allgemein üblichen Glasballons hat allerdings dieses Bedenken viel von seiner Kraft verloren.

Abgesehen von den Fällen, in denen eine ganz concentrirte Säure nur wegen der geringeren Verpackungs- und Transportkosten, oder aus alter Gewohnheit und Unkenntniß verlangt wird, giebt es doch eine ganze Anzahl von Fällen, in denen der Consument in der That eine möglichst concentrirte Säure anwenden muß. Dahin gehören u. A. die Reinigung (Raffinirung) des Rüböles, diejenige der Steinkohlentheer- und anderer Mineralöle; die Raffinirung des Goldes und Silbers; die Darstellung von Nitrocellulose, Nitroglycerin, Nitrobenzol und anderer nitrirter Körper; diejenige von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons zur weiteren Umwandlung in Resorcin und Alizarin, zur Auflösung des Indigos und viele andere Verwendungen. In vielen Fällen genügt dabei schon eine Säure von 93 bis 94 Proc. SO_4H_2, und die sogenannte 66grädige Säure des Handels, auch „englische Schwefelsäure" genannt, welche dann mit einem rationellen Aräometer nur $65^1/_2$ bis $65^3/_4{}^0$ B. zeigen sollte, enthält auch nicht mehr. Dagegen wird namentlich für die zuletzt genannten Zwecke (Darstellung von Nitroglycerin und anderen Nitrokörpern) Säure beansprucht, welche wirklich 66^0 B. oder 84^0 D. an einem richtigen Aräometer zeigen soll und dann 97 bis 98 Proc. SO_4H_2 enthält. Diese „extra-concentrirte" Säure kann man auch noch in Platingefäßen machen, wobei aber viel mehr Platin in Lösung geht, als bei gewöhnlicher „66grädiger" Säure; man kann auf diesem Wege bis 98 Proc. kommen [1]). Wie wir unten sehen werden, kann man die Concentration von 95 oder 96 Proc. an (aber nicht leicht darunter!) bis 98 Proc. auch in Gußeisen vornehmen. Für manche Zwecke wird eine dem reinen, 100procentigen Monohydrat möglichst nahe kommende Säure verlangt, die man früher durch Zusatz von etwas rauchendem Vitriolöl zu gewöhnlicher englischer Schwefelsäure machte, jetzt aber vortheilhafter durch Ausfrieren darstellt (siehe unten).

---

[1]) Manche Fabrikanten wollen sogar $98^1/_2$ Proc. erreichen; das hängt aber sicher mit unvollkommenen Analysenmethoden zusammen, da man nur chemisch reine, aber nicht technische Säure mit ihren unvermeidlichen Verunreinigungen so weit bringen kann. Im Gegentheil behauptet Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 318), daß man höchstens auf $97^1/_2$ Proc. kommen könne, was doch wohl zu niedrig ist.

Darstellung von gewöhnlicher „66grädiger“ oder „englischer“ Schwefelsäure.

Wie schon erwähnt, dienen zur letzten Concentration der Schwefelsäure noch heute fast immer entweder Glas- oder Platingefäße. Welche von beiden aber vorzuziehen seien, darüber hat der Streit nicht nur früher geschwankt, sondern auch heute ist er noch nicht geschlichtet, denn es finden sich beide Systeme in vielfacher Anwendung. In früheren Zeiten, ehe die Platinindustrie sich entwickelt hatte, wendete man als das einzige disponible Mittel nur Glasretorten an, welche ihrerseits damals nur von geringer Größe und schlechter Haltbarkeit zu haben waren. Sie waren außerdem meist in den „Galeerenöfen“ eingesetzt, wo eine ganze doppelte Reihe von Retorten durch ein an dem einen Ende der Reihe befindliches Feuer erhitzt wird; dabei empfängt natürlich der dem Feuer nähere Theil der Retorten unverhältnißmäßig mehr Hitze, als die weiter entfernten, und wird viel früher fertig, wird auch zum Theil schon überhitzt, ehe die hinteren Retorten noch genügend erhitzt worden sind. Die einzelnen Retorten befanden sich entweder in Sandkapellen, oder wurden durch einen Beschlag von Lehm und Pferdemist vor der Stichflamme geschützt. Dabei war, sowohl in Folge der schlechten Beschaffenheit der Retorten als der unzweckmäßigen Feuerungseinrichtung, der Bruch an Retorten ungemein groß, was naturgemäß nicht nur den Verlust der darin befindlichen Säure, sondern auch die plötzliche Entwickelung erstickender Dämpfe nach sich zog. Das Springen trat besonders ein, wenn Zugluft an die Retorten kam, und da, sowie eine Retorte geborsten war, die Arbeiter sich sofort vor den Dämpfen aus dem Locale flüchten mußten, so kam es häufig vor, daß dann fast sämmtliche Retorten sprangen. Außerdem war der Aufwand an Zeit, Arbeitslohn und Brennmaterial bei diesem Verfahren außerordentlich groß.

Man war daher von jeher bestrebt, einen Ersatz für die Glasretorten zu schaffen, und griff sofort zu dem einzig praktikablen Metall, dem Platin, trotz seines so hohen Preises und seiner schwierigen Verarbeitung, als man durch Wollaston's Verfahren in den Stand gesetzt worden war, durch Zusammenschweißen von Platinschwamm Zaine und Bleche dieses Metalles darzustellen. Man stellte schon damals Retorten von Platin dar, welche 30 bis 50 kg wogen, 5 bis 6 Tons Schwefelsäure faßten und 40000 bis 50000 Francs oder noch mehr kosteten. Dieses bedeutende Capital schreckte die Fabrikanten von der Anwendung des Platins zur letzten Concentration der Schwefelsäure nicht ab, weil man sich sofort von der Leichtigkeit und Sicherheit der Arbeit und der großen Leistungsfähigkeit solcher Apparate überzeugte (man konnte damit in 24 Stunden schon 2000 bis 3000 Liter concentrirte Schwefelsäure erhalten) und auf eine fast ewige Dauer des Platins rechnen zu können glaubte, was freilich ein Irrthum war.

Die nach Wollaston's Verfahren dargestellten Platingefäße waren oft porös und unganz, so daß Schwefelsäure durchsickern konnte; auch stellten sich darin oft Blasen und Risse ein, welche man nur mit Gold löthen konnte. Daher

gaben auch die Platinblasen viel Anlaß zur Unzufriedenheit; viel weniger aber, seitdem man nach St. Clair-Deville gelernt hatte, das Platin in großen Mengen durch ein Sauerstoff-Leuchtgasgebläse in Oefen aus Aetzkalk zum wirklichen Flusse zu bringen und völlig dichte Zaine, sogar bis zu 100 kg Gewicht daraus zu gießen; ferner auch die Fugen, statt mit Gold, mit Platina selbst zu löthen, in analoger Weise, wie das Löthen der Bleikammern. Seitdem sind die Platinblasen viel dauerhafter und billiger geworden, obwohl das Monopol der russischen Regierung für das Rohmaterial und die unvermeidliche Concentration der Platinindustrie in sehr wenigen Händen den Preis von Platingeräthschaften noch immer ungemein hoch halten.

Als man aber nun die Wahrnehmung machte, daß auch das Platin allmälig von der Schwefelsäure angegriffen wurde (siehe unten) und das darauf verwendete enorme Capital nicht allein zu verzinsen, sondern auch zu amortisiren war, und als andererseits große Vervollkommnungen in der Fabrikation von Glasretorten und in deren Behandlung gemacht wurden, kamen die letzten wieder mehr in Aufschwung und fingen sogar an, die Platinblasen wieder zu verdrängen, namentlich in England; Hofmann's Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862 konnte sagen:

„In Lancashire ist die Anwendung von Platinretorten fast ganz aufgegeben worden."

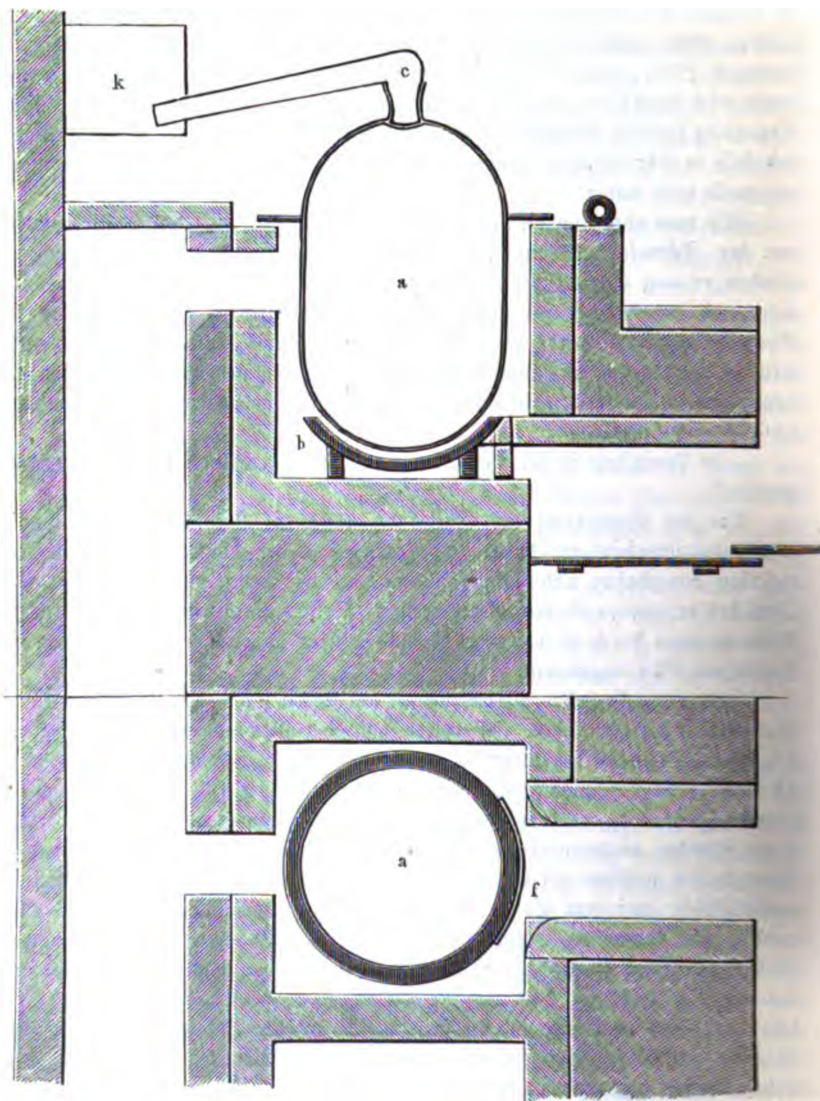
Um der Concurrenz des Glases zu begegnen, strengten sich die Platinfabrikanten ihrerseits an, durch Verbesserungen in der Construction der Retorten dieselben dauerhafter und billiger zu machen, und haben sich in der That einen Theil des verlorenen Feldes wieder erobert. Später wurden sie dann zu erneuten Anstrengungen durch die von Faure und Keßler angewendete Combination von Platin und Blei angespornt.

Heutzutage liegt das Verhältniß so: Es finden sich sowohl Glasretorten als Platinblasen im Gebrauche, und letztere nach dem alten und dem neuen Systeme. Die Glasretorten werden mehr für die etwas weniger concentrirte Säure (92 bis 93 Proc.), die Platinblasen für die concentrirte (93 bis 96 Proc.) gebraucht; es kommen Fälle vor, wo beide in derselben Fabrik neben einander zu den verschiedenen Zwecken angewendet werden. Im Allgemeinen beschränken sich jedoch die Glasretorten meistens auf England; in Lancashire findet man sie namentlich fast ausschließlich; auf dem Continent werden fast durchgängig Platingefäße angewendet, mit Ausnahme einiger für den Bezug von Glasretorten ausnahmsweise günstig gelegenen Gegenden, z. B. Montpellier, wo, nach Payen's Chimie industrielle (1877) **1**, 343, eine Retorte von 80 Liter Inhalt nur 1 Fr. 60 Cent. kostet, während in Paris und an den meisten anderen Industriecentren dieselben Retorten auf 6 Fr. kommen. Da nun eine dieser Retorten 80 kg concentrirte Schwefelsäure faßt und im Durchschnitt fünfmal aushält, also 400 kg Säure liefert, so kosten die Retorten pro 100 kg zu Montpellier 40 Cent., zu Paris ꝛc. 1 Fr. 50 Cent. In Amerika findet man sowohl Glas- wie Platinretorten.

Wie wir unten sehen werden, ist die gewöhnliche englische Methode der Concentration in einzelnen, intermittirend gefeuerten Glasretorten zwar billig in der Anlage, aber sehr theuer im Betriebe. Aber diesen Vorwurf kann man dem continuirlichen

Systeme von Gridley (siehe unten) nicht machen, und wenn die im Jahre 1890 eingetretene enorme Preissteigerung des Platins Bestand gehabt hätte, so würde

Fig. 298.



jedenfalls dies genannte System, abgesehen von den später zu beschreibenden Concentrationen in Porcellan, Eisen und mit heißer Luft, die Platinblasen großentheils verdrängt haben.

Concentration in Glasretorten.

Die jetzt übliche Form der Glasretorten für Concentration von Schwefelsäure ist von Chance Brothers zu Oldbury eingeführt worden, welche sie in

Fig. 299.

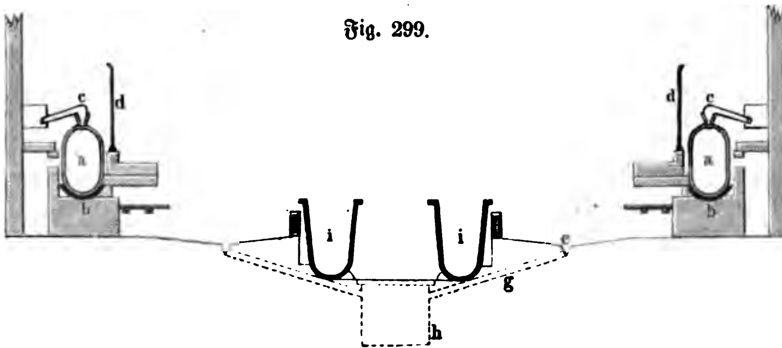
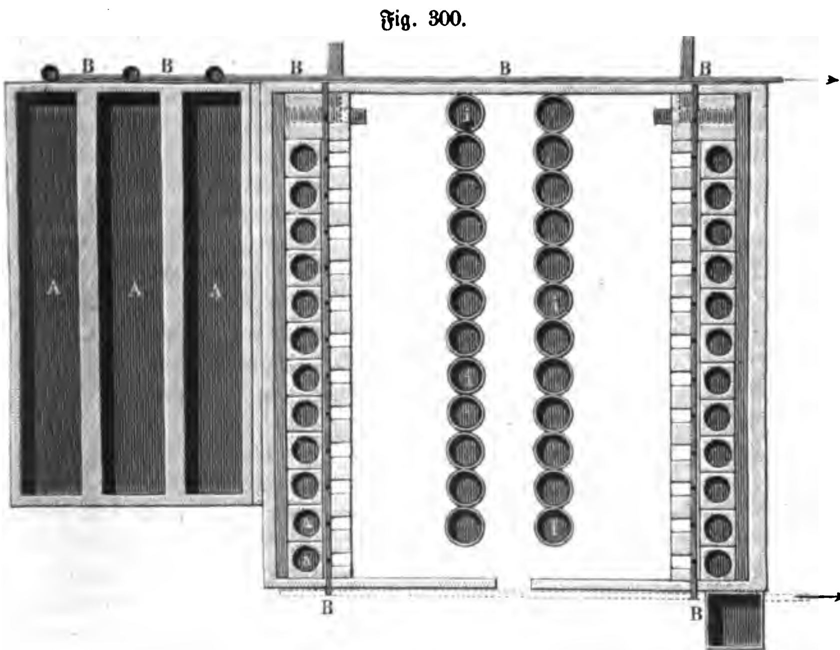


Fig. 300.



ihrer Glashütte zu Smethwick bei Birmingham machen. Wir zeigen sie in Fig. 298 (welche, wie auch Fig. 299 und 300, aus Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der Chemie entnommen ist). Sie bestehen aus zwei getrennten Theilen, nämlich einer großen Flasche *a* mit einem Halse, in welchen ein loser Helm *c*

mündet, dessen anderes Ende in eine Oeffnung in einem weiten Bleirohre *k* eingeführt ist, welches dem ganzen Retortenhause entlang läuft und schließlich mit einem Kamine in Verbindung steht. Die Flaschen *a* sind aus dünnem Glase geblasen, so ebenmäßig wie möglich, etwa 0,91 m hoch vom Boden bis zur Spitze des Halses und 0,535 m weit. Sie ruhen auf einem flachen, gußeisernen Sandbade *b* und sind vor directer Berührung mit der Flamme durch eine runde Platte aus feuerfestem Thon *f* geschützt. In dem Rohre *k*, welches die sich verdichtende Destillatsäure in einen Sammelbehälter führt, wird stets durch Kaminzug eine gewisse Saugung hervorgebracht; daher braucht der Helm *c* keinen Kitt zur Verbindung mit der eigentlichen Retorte, denn es könnte durch die Fuge nur Luft eintreten, aber kein Dampf ausblasen. Dies ist sehr wichtig, da der Helm jeden Tag abgenommen und wieder aufgesetzt werden muß. Die erwähnte Saugung hat auch die Wirkung, daß Retorten mit Sprüngen im oberen Theile immer noch weiter arbeiten können, so lange die Sprünge nicht bis zum Spiegel der Säure hinabreichen.

Eine Anzahl von Retorten ist immer zu einer Batterie vereinigt, wie es aus Fig. 300 ersichtlich ist, wo *AA* Verdampfpfannen sind, aus denen das Hauptrohr *B* die heiße Säure von 60° wegnimmt. Auf diesem Rohre sind lange, dünne Bleiröhren *dd* (Fig. 299) angelöthet, welche man nach Bedarf herunterbiegt, um die einzelnen Retorten zu füllen. *ii* sind Kühlgefäße für die abgezogene starke Säure, aus denen die Säureballons gefüllt werden. Der Boden des Gebäudes ist etwas nach der Mitte zu geneigt, so daß im Falle des Bruches einer Retorte die Säure in die Rinne *e* und von da durch das Rohr *g* in den Behälter *h* läuft.

Fig. 301 und 302 geben die Einzelheiten der Einmauerung einer Retorte nach genauem Maßstabe wieder, nach von mir aus der Praxis erhaltenen Zeichnungen.

20 bis 50 solcher Retorten sind in einem eigenen Gebäude aufgestellt, welches immer auf einer Temperatur von 25 bis 30° C. gehalten wird. Dieses Local ist mit dicht schließenden Fenstern und mit Doppelthüren versehen, und man schließt immer erst die eine Thür, ehe die andere aufgemacht wird, so daß nie Zugluft eintreten kann, weil nur diese hauptsächlich das Springen der Ballons verursacht.

Jede Destillation dauert, in einem speciell beobachteten Beispiele, zwölf Stunden, worauf nach zwölf Stunden Abkühlung (über Nacht) erfolgt; alsdann wird die Säure durch Heber aus Platin oder dünnem Bleirohr mit sehr enger Mündung abgezogen, nachdem vorher der Helm *c* abgehoben worden ist; die Heber werden mit kalter Säure gefüllt, die enge Mündung mit dem Finger verschlossen, der Heber schnell eingesenkt und der Finger abgespült. Manchmal läuft allen Retorten entlang ein Bleirohr mit Oeffnungen für jede derselben, in welche die Säure aus dem Heber einläuft; zuweilen läßt man sie auch direct in die Versendungsballons einlaufen; noch besser aber erst in ein Bleigefäß, worin sie sich abkühlt. Ein anderes Bleirohr läuft über den Retorten hin, um sie mit 60grädiger Säure zu füllen; die Säure fließt warm, beinahe mit derselben Temperatur ein, welche die Retorten noch besitzen. Ohnehin wird ein kleiner Theil

der Säure in der Retorte zurückgelassen, ehe mit frischer Säure aufgefüllt wird, so daß ein Springen um so weniger zu befürchten steht.

Um das Springen der Retorten durch plötzlichen Luftzug zu hindern, wurden 1845 von Jones sogenannte „Protectoren" patentirt, bestehend aus zweitheiligen

Fig. 301.

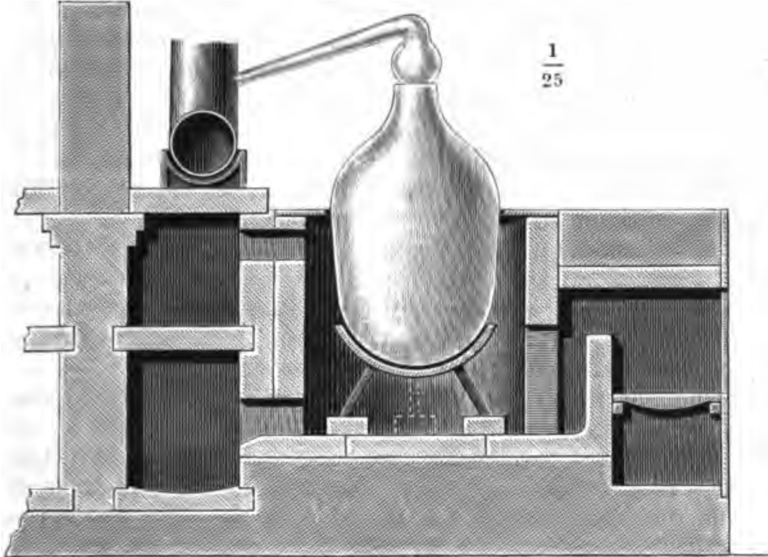
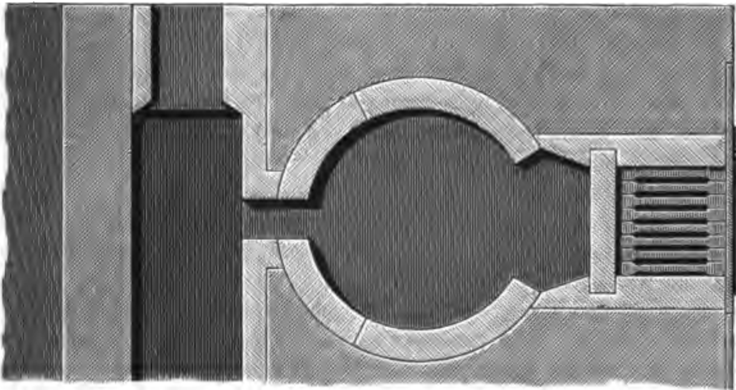


Fig. 302.



Aufsätzen von Eisenblech oder Thonmasse, welche den Hals der Retorte ganz bedecken. Da jedoch diese auch die Beobachtung der Flüssigkeit hindern, so sind sie sehr lästig, und man hat sie gar nicht nöthig, wenn man das Local so anlegt, wie oben beschrieben, also stets warm hält und durch Doppelthüren den Zug ganz ausschließt.

Die beim Concentriren von Schwefelsäure in Glasretorten gebildeten Dämpfe sollten keinesfalls in den Kamin entweichen. Sie werden zum Theil schon in dem Leitungsrohre verdichtet; aus diesem sollten sie durch einen kleinen, mit Wasser berieselten Koksthurm gehen, um vor dem Eintreten in den Kamin alle Säure auszuwaschen. Im 21. Berichte der englischen Sodafabriksinspection, S. 45, ist folgende Einrichtung beschrieben. Die Hälse aller Retorten münden in einen wagerechten Bleicanal, bestehend aus einem Boden mit um 75 mm aufgebogenen Seiten, in welche die Seitenwände ohne Löthung hineinhängen. Sobald die Retorten ins Sieden kommen, läßt man an dem dem Condensator nächsten Ende einen schwachen Strom Wasser eintreten, welches den Dämpfen entgegenläuft und am entgegengesetzten Ende durch einen Ueberlauf in Form von Säure von 1,5 specif. Gew. abläuft. Dieses Verfahren wirkt so gut, daß nur noch ein kleiner Waschthurm nöthig ist, um alle Säurenebel zurückzuhalten.

Nach den amtlichen englischen Berichten (28th Annual Report on Alkali etc. Works, 1892, p. 55) belief sich im Jahre 1890 der Säuregehalt der aus den Concentrationsapparaten entweichenden Gase im Durchschnitt 2,30 Grains SO_3 pro Cubikfuß = 5,26 g pro Cubikmeter; im Jahre 1891 zwischen 0,80 und 1,97, im Durchschnitt 1,36 Grains = 3,11 g pro Cubikmeter.

Ausführliche Mittheilungen über die ganz nach englischem Muster gebaute Glasconcentrationsanlage zu Mülheim am Rhein giebt Lüty (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 385), auf Grund eines dreijährigen Betriebes. Die Anlage für eine tägliche Leistung von 3500 kg concentrirter Säure umfaßt 22 Retorten, in einer Reihe angelegt, jede für sich durch eine eigene Feuerung von 0,43 × 0,32 m betrieben. Die Retorten stecken etwa zu drei Vierteln in eisernen Sandbädern, deren Boden nicht vom Feuer berührt wird (Zeichnung im Original). Sie sind von Thomas Webb u. Co. in Manchester fabricirt und kommen mit Helm auf 27,30 Mk. zu stehen. Der eiförmige Theil hat 94 × 58 cm und faßt 200 Liter. Damit der lose angesetzte Helm sich im Retortenhalse nicht festklemmt, sind über den Hals drei bis vier Bleistreifchen gehängt. Die Retorten sind vorn durch eine über der Feuerthürseite aufragende Mauer von dem Arbeitsraume getrennt; ein Schaufenster gegenüber jeder Retorte gestattet, das Kochen darin zu beobachten. Die Helme münden in durch diese Schutzmauer hindurchgehende Bleiröhren von 5 cm Durchmesser, welche Abzweigungen eines davor liegenden 40 cm-Bleirohres bilden, das die abdestillirenden Dämpfe empfängt und sich in gekühlte Bleithürme fortsetzt, die durch einen Schornstein Zug empfangen. Die Bleithürme [über deren inwendige Füllung nichts gesagt ist] sind vier an der Zahl, 80 cm Durchmesser und 5 m hoch, von außen stark berieselt. Die Condensation darin war keineswegs vollständig; namentlich zu Ende der Arbeit entwichen viel Dämpfe in den Schornstein [was man bei dieser Art trockener Condensation gern glauben wird].

Zur Füllung der Retorten mit heißer Säure von 60° B. (71° D.) dient ein 75 mm weites Bleirohr, mit 13 mm weiten Abzweigungen für jede Retorte, die leicht auf- und abgebogen werden können. Die ganze Anlage befindet sich in einem geschlossenen, mit Doppelthüren versehenen Gebäude, das 9357 Mk. kostete. Die Concentration auf 60° B. in Bleipfannen von 20,71 qm Grundfläche erforderte:

4930 kg Blei	1233,00 Mk.	
9900 „ Gußeisen	1243,00 „	
Mauerwerk	1160,00 „	3636,00 Mk.
Die Glasconcentration erforderte:		
16200 kg Gußeisen	2224,55 Mk.	
Mauerwerk	2613,60 „	
8324 kg Blei (Röhren, Condensatoren &c.)	3444,82 „	
22 Retorten	600,60 „	8883,57 Mk.

Der Betrieb begann am Morgen mit Entleerung der noch ziemlich heißen, concentrirten Säure, wozu Heber aus Blei mit 2 bis 3 Proc. Antimon dienten, die sechs bis sieben Monate dauerten, während Weichblei sehr energisch angegriffen wurde. Die Heber haben unten einen kurzen Seitenansatz und wurden durch eine kleine Luftpumpe angezogen, indem die Mündung inzwischen durch Andrücken einer kleinen Gummiplatte verschlossen wurde. Die heiße Säure lief aus den Hebern in etwa 300 Liter fassende Thongefäße, die außen mit Bleimantel versehen waren, aber oft sprangen, weshalb sie durch mit Wasser gekühlte Bleiapparate ersetzt wurden. Ein wenig Säure wurde immer in den Retorten zurückgelassen und sofort mit 60grädiger Säure von 120 bis 130° C. nachgefüllt. Entleerung und Füllung dauerten zwei Stunden, während deren die 22 Feuer gelegt wurden. Nach 2 bis 2½ Stunden Feuerung kamen die Retorten ins Kochen, worauf sehr sorgfältig weiter gefeuert werden muß, weil sonst heftiges Aufstoßen und Zertrümmerung der Retorte vorkam; meist mußte in diesem Stadium das Feuer gänzlich herausgezogen werden. Das Fertigkochen dauerte noch sechs bis acht Stunden, bei den dem Kamine näheren Retorten 1 bis 1½ Stunden weniger als bei den entfernteren.

Die Bleicondensatoren lieferten täglich 380 kg Säure von 30° B. (26° D.) = 168,7 kg von 60° B. (71° D.); außerdem ging 1 bis 1,25 Proc. der angewendeten Säure durch den Schornstein verloren [was in England nie von den Inspectoren geduldet worden wäre!]. Anfangs war der Verschleiß an Retorten sehr groß, nämlich 35 Stück in 14 Monaten, wovon beim Füllen 10, beim Kochen 4, beim Abkühlen 13, anderweitig 8. An der Stelle, wo die kochende Säure ihren Stand wechselt, werden die Retorten immer dünner und fallen dann leicht beim Füllen oder Kochen zusammen; sie sollten deshalb nie länger als zehn oder höchstens zwölf Monate gehen. Auch die eisernen Sandbäder leiden stark, lassen sich aber drei- bis viermal drehen, ehe sie unbrauchbar werden.

Die Betriebsresultate der ersten 14 Monate waren (abgekürzt aus dem Original):

A. Concentration auf 60° B.

Erzeugt im Ganzen 1377,221 Tons Säure von 60° aus 50gräd. Kammersäure

Kohlen (à Ton 8,95 Mk.) pro 100 kg 60gräd. Säure . . .	0,116 Mk.
Arbeitslohn pro 100 kg 60gräd. Säure	0,027 „
Reparaturen, Zinsen, Amortisation pro 100 kg 60gräd. Säure .	0,119 „
	0,262 Mk.

B. Concentration von 60° auf 66° B.

Gesammterzeugung 1096,446 kg, darunter 650 Tons starke Säure von 94 bis 90 Proc. (die andere also wohl nur 92 bis 93 Proc.). Aufwand für 100 kg:

Glas (35 Retorten zu 27,30 Mk.)	0,0871 Mk.
Kohlen (659,8 Tons zu 8,95 Mk.)	0,5390 „
Arbeitslohn	0,2509 „
Reparaturen, Zinsen, Amortisation	0,3600 „
	1,2370 Mk.

Der Kohlenverbrauch (60,2 Proc. von der Säure) ist auffällig hoch. Später gelang es, ihn auf 55 Proc. herabzumindern, aber auch so steht er noch enorm über dem der Platinapparate. [Wir brauchen daher kaum zu fragen, warum die continentalen Fabriken so selten von letzteren abgehen wollen. Uebrigens war augenscheinlich die von Lüty beschriebene, von Engländern gemachte Einrichtung eine besonders unökonomische.]

Im späteren Verlaufe gelang es, die Kosten für den Bruch etc. etwas herabzudrücken, namentlich auch, indem die tägliche Leistung jeder Retorte von 144,2 kg auf 153,6 kg 66 grädige Säure gesteigert wurde; doch blieb als Endresultat der Aufwand für 100 kg 66 grädiger Säure:

Kohlen	0,4924 Mk.
Glas	0,0750 „
Arbeitslohn	0,2350 „
Reparaturen, Zinsen etc.	0,3384 „
	1,1408 Mk.

Hierbei ist der Verlust der uncondensirten Destillationssäure nicht gerechnet.

Diese Schilderung (durch welche eine frühere derselben Anlage, in Fischer's Jahresbericht 1886, S. 263, als veraltet erscheint) zeigt mit vollster Deutlichkeit die großen Kosten für Brennstoff und Lohn bei der gewöhnlichen englischen Concentration in intermittirend gefeuerten Glasretorten, welche diese Methode trotz der geringeren Anlagekosten als eine sehr irrationelle erscheinen läßt.

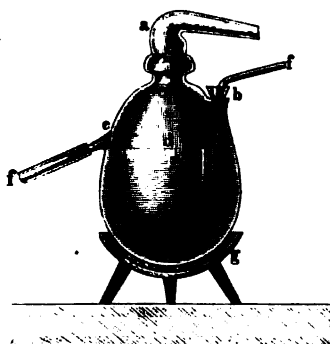
Eine bedeutende Verbesserung gegenüber dem intermittirenden Betriebe der Glasretorten, wie er im Obigen beschrieben ist, gewährt die continuirliche Concentration in Glasretorten, wie sie von Gridley, als Mittheilung an Henry Chance, in England 1871 patentirt wurde (Nr. 1243). Hiernach werden mehrere Retorten terrassenförmig in einem schief ansteigenden Ofen angelegt und durch Heber so mit einander verbunden, daß die höchste mit wässeriger Schwefelsäure gespeist wird, welche nach einiger Concentration in die nächst untere fließt u. s. f. Die niedrigst liegende Retorte ist im heißesten Theile des Ofens.

Ueber dieses System, welches in fast allen amerikanischen und auch schon in verschiedenen englischen Schwefelsäurefabriken eingeführt ist, mögen folgende Einzelheiten gegeben sein. Die Gestalt der einzelnen Retorten ist aus Fig. 303 ersichtlich. *a* ist der lose aufgesetzte Helm, welcher in das allen Retorten gemeinschaftliche Zugrohr mündet; die entweichenden Dämpfe werden in einem kleinen bleiernen

Koksthurme mit Wasser condensirt. Bei *b* ist in dem eingezogenen Theile der Retorte eine Oeffnung, in welcher ein Trichterrohr hängt, durch das die Säure einfließt. *d* zeigt das Niveau der Säure. *e* ist ein Tubulus, durch welchen die Säure wieder ausläuft, und *ff* zeigt die Verbindungsröhren, durch welche die Säure von einer Retorte in die andere fließt. Die Retorten stehen in flachen Sandbädern *g*. Es sind in der Regel 16 Retorten zusammengebaut, in vier Terrassen von je vieren, und mit diesen producirt man von Montag früh bis Samstag Mittag 600 Ballons = 46 Tons. Die Bedienung erfolgt durch je einen Retortenmann und einen Handlanger bei Tage und bei Nacht. Der durchschnittliche Brennstoffverbrauch ist 28 Pfd. Kohlen pro Ballon = 1 Mk. 75 Pf. (sage 16 Proc. des Gewichts der erzeugten Säure).

Ich verdanke folgende wichtige Mittheilungen und Zeichnungen über das Gridley'sche Verfahren der Güte der Herren Gebrüder Chance zu Oldbury, wobei ich auch Angaben aus einem englischen amtlichen Berichte von Dr. Ballard, und meine persönlichen Beobachtungen in der Fabrik zu Oldbury benutze.

Fig. 303.



Das Verfahren ist in Oldbury dadurch verbessert worden, daß zur Erhitzung der Retorten gewöhnliches Leuchtgas mittelst Brennern nach dem Bunsen'schen Principe verwendet wird. Dies hat die Production bedeutend vermehrt, und sowohl Arbeitslohn wie Bruch der Retorten vermindert. Der Bruch hat in einem Zeitraume von zwei Jahren nur Kosten im Betrage von 30 Pfg. auf 1 Ton concentrirte Säure verursacht; der Arbeitslohn betrug 1 s. 10 d. (gleich 1,83 Mk.), doch erniedrigt sich dieser Betrag ganz erheblich bei größerem Betriebe. Die auf 1 Ton concentrirter Säure verbrauchte Menge von Leuchtgas (welches in der Fabrik selbst dargestellt wird) betrug in der ersten Periode mit allen Lecken und Fehlern 3500 Cubikfuß (also fast genau 100 cbm); später ist dieser Betrag noch geringer geworden. Fig. 304 (a. f. S.), Fig. 305 (a. S. 625) und Fig. 306 (a. S. 626) zeigen die Art und Weise, wie die vier Retorten aufgestellt sind und mittelst eines gemeinsamen Gasrohres geheizt werden.

Man heizt erst die Retorten, bis in allen derselben die Säure vollständig concentrirt ist; alsdann läßt man frische Säure von 1,72 specif. Gew. in die oberste Retorte einfließen, worauf die zur Verbindung der einzelnen dienenden Ueberläufe in Thätigkeit kommen, so daß die Säure von jeder Retorte in die nächst tiefere und von der untersten in einen Kühler läuft, aus dem sie in Ballons gefüllt werden kann. Der Proceß geht Tag und Nacht voran.

Ein großer Vortheil der Gridley'schen Einrichtung ist der, daß man dabei kein auf die Temperatur eines türkischen Bades geheiztes Retortenhaus braucht. Man schließt alle vier Retorten zum Schutz gegen Zugluft in ein Glasgehäuse ein, das ganz wie die Capellen (Dunstabzüge) eines chemischen Laboratoriums eingerichtet ist. Dieses Gehäuse ist durch ein Rohr mit einem kleinen bleiernen

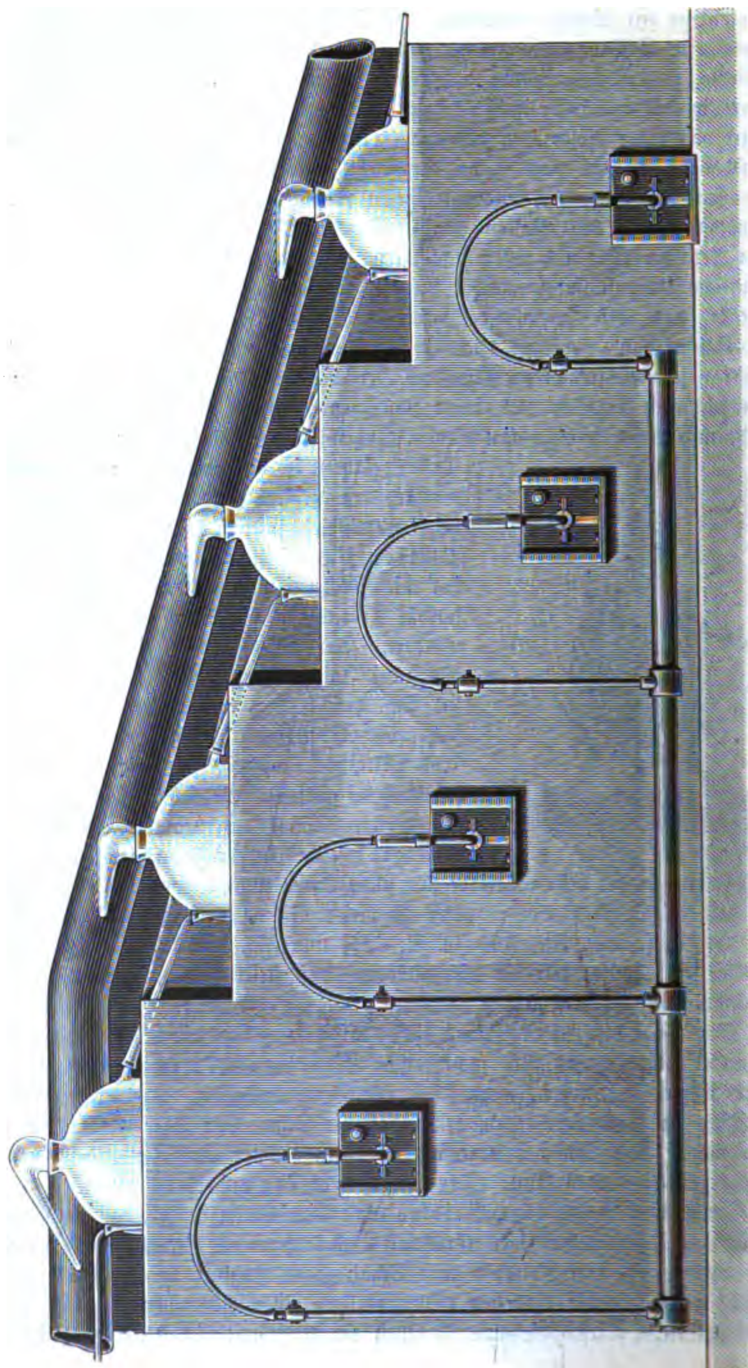
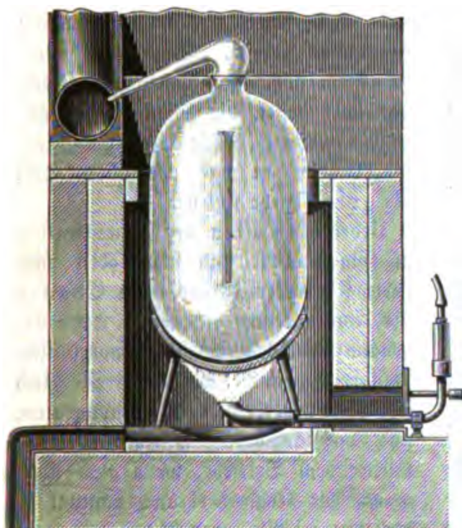


Fig. 304.

Koksthurme, und dieser wieder mit dem Kamin verbunden, um alle aus den Retorten entweichenden Säuredämpfe noch zurückzuhalten.

In der bei Gebrüder Chance getroffenen Einrichtung kommen bei gewöhnlicher Sorgfalt Retortenbrüche überhaupt nie vor. Um aber doch gegen Unfälle vorgesehen zu sein, communicirt der Boden jeder Feuerung durch ein Rohr mit einem unterirdischen Behälter, welcher im Falle eines Retortenbruches die ausfließende Säure aufzunehmen hätte. Der Kühler für die Säure ist in der Art construirt, daß die heiße Säure zuerst durch ein Platinrohr fließt, in dem sie schon ziemlich viel Wärme abgiebt; dann gelangt sie in einen doppelwandigen Bleikasten, in dem sie innerer und äußerer Wasserkühlung ausgesetzt ist. Von hier kommt sie vollkommen klar und etwa 60° warm heraus. (Selbstredend könnte man hier irgend einen der später zu beschreibenden, für Platinretorten construirten Kühler anwenden.)

Fig. 305.

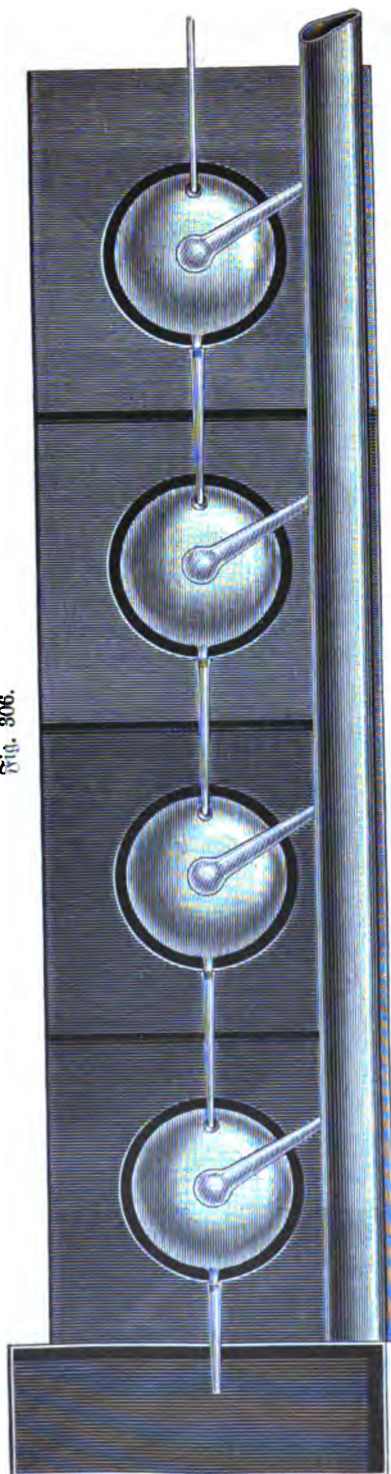


Man kann bei diesem Verfahren die Säure nicht gut über 92 bis 93 Proc. bringen, was bei einer Vergleichung der Kosten mit denen anderer Verfahren nicht übersehen werden darf.

Ein dem Gridley'schen vollkommen ähnlicher Apparat, in dem nur die Glasretorten durch Porcellankessel mit Glashelmen ersetzt sind, wurde von J. Hughes (Amerik. Pat. Nr. 339552) construirt. Bowen (Engl. Pat. Nr. 2035, 1883) verfährt bei einem sonst ganz ähnlichen Apparate in der Art, daß die Dämpfe aus jeder tieferen Retorte immer in die nächst höhere eingeführt werden, so daß aus der höchsten nur sehr wenig Schwefelsäure entweicht. (Obwohl dies auf den ersten Blick recht rationell scheint, so wird vermuthlich doch dabei die Concentrationsarbeit zu sehr gestört werden.)

Veitch (Engl. Pat. Nr. 7901, 1889) verwendet Retorten mit flachem Boden, eine über der anderen auf einer abgestuften Terrasse mit einem oben gemeinschaftlichen, sich nach hinten verengenden Feuercanale. Die Feuerung befindet sich in dem weitesten, unteren Ende, von dem aus die Weite des Canals nach oben zu abnimmt. Alle Retorten sind leicht sichtbar.

Penniman (Amerik. Pat. Nr. 469439; Chem. Zeit. 1892, S. 353) läßt in einem staffelförmig aufgestellten Systeme von Glasretorten durch jede derselben einen Luftstrom streichen, um die Säure fortwährend in Bewegung zu erhalten und dadurch ein Springen der Retorten zu verhüten.


Fig. 306.

Ein im Principe dem Gridley'schen Systeme sehr ähnlicher, aber allerdings in der Ausführung sehr davon verschiedener Apparat ist der von T. G. Webb (Deutsch. Pat. Nr. 61752; Engl. Pat. Nr. 2343, 1892; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 278). Eine größere Anzahl (nach der Zeichnung 15) hoher cylindrischer Glasgefäße mit Ueberlaufschnauzen sind treppenförmig aufgestellt; aus jedem derselben führt ein Glasrohr auf den Boden des nächst folgenden; sie stehen auf eisernen Unterlagen und werden durch einen seitlich angebrachten Feuercanal geheizt. Die ganze Reihe besitzt ein gemeinsames, schiefes Dach, unterhalb dessen die Säuredämpfe abgeleitet werden. Die Einrichtung erinnert sehr an das Verfahren von Régrier (siehe unten).

Ueber die Kosten der Concentration in Glasretorten sind schon oben nach Lüty für intermittirend, nach Chance für continuirlich arbeitende Apparate genaue und wohl durchaus zuverlässige Angaben gemacht worden. Sie sind jedenfalls höher als bei Platinapparaten, und zwar ganz bedeutend höher bei intermittirendem Betriebe, wenn auch nicht gerade der Kohlenverbrauch achtmal so hoch wie bei Platinretorten kommt, wie dies hin und wieder angegeben wird. Andererseits scheint doch die von P. W. Hofmann gemachte Angabe über die Kosten der Concentration zu Dieuze, wo täglich 2500 kg Schwefelsäure in Glas concentrirt werden (A. W. Hofmann, Wiener Ausstell.-Ber. 1875, 1, 188) auffallend niedrig, nämlich für 1000 kg concentrirte Säure:

Kohlen 200 kg . . .	4 Mk.
Arbeitslohn	3 „
Bruch von Retorten . .	1 „
	8 Mk.

Wenn man nach ihm die Vorsichtsmaßregel anwendet, die Glasretorten alle sechs Wochen auszuwechseln, mögen sie beschädigt sein oder nicht, so könnte man den Bruch fast gänzlich vermeiden und die Kosten für Glas auf 75 Pfg. vermindern. (Die viel höheren, von Payen angeführten Kosten, S. 616, beziehen sich auf eine jedenfalls viel schlechtere Art von Glasretorten.) Dies ist genau so viel, als Lüty angiebt (S. 623), gilt aber eben nur von den besten englischen Retorten, wie sie Perceval Vickers u. Co. in Manchester, Thomas Webb u. Co. ebendaselbst und Chance Bros. in Smethwick liefern; in Deutschland konnte man sich solche nach Lüty nicht verschaffen.

Eine andere Angabe über die Kosten der Concentration in Glasretorten findet sich in den Mineral Resources of the United States for 1886, p. 673, angeblich aus einer großen englischen Fabrik, wo täglich 8 Tons 66grädiger (84° D.) aus 60grädiger (71° D.) Gloverthurmsäure [?] dargestellt werden:

	£	s.	d.
1 Ton Kohlen	0	16	0
Löhne und Aufsicht	2	0	0
Retortenbruch	0	8	0
Abnutzung und Capitalszins auf £ 200 zu 50 Proc. im Jahre	0	6	0
Kosten der Concentration von 8 Tons	3	10	0
Kosten der Concentration von 1 Ton	0	8	9

[Diese Angaben sind augenscheinlich völlig unzuverlässig. Die Kosten für Brennmaterial sind unsinnig niedrig, diejenigen für Arbeitslohn und Retortenbruch eher etwas zu hoch angesetzt. Ich stehe aus ähnlichen Gründen von der dort gegebenen Vergleichung mit den Kosten der Concentration in einem Faure- und Keßler'schen Apparate ab.]

Bei dem Gridley'schen Apparate erspart man natürlich gegenüber dem gewöhnlichen System erheblich an Brennmaterial, Arbeit und Retortenbruch.

Concentration in Porcellanschalen.

Ch. Négrier u. Co. zu Périgueux haben einen Ofen zur Condensation von Schwefelsäure von 50° B. (53° D.) auf 65½° B. (83° D.) in Porcellanschalen construirt (Engl. Pat. Nr. 1422, 1890; Deutsch. Pat. Nr. 61321), der in Fig. 307 (a. f. S.) im Schnitt gezeigt ist. Er besteht aus zwei parallelen Reihen von je acht Porcellanschalen, welche terrassenförmig aufgestellt sind, so daß die Säure durch Ueberläufe von einer in die andere läuft. Die Schalen sind halbkreisförmig, 0,305 m weit und 0,135 m tief. Die beiden auf derselben Höhe befindlichen Schalen ruhen in Eisenkesseln, welche Ausbuchtungen einer einzigen, quer über den Ofen reichenden Gußeisenplatte bilden. Zwischen die Porcellanschalen und die Eisenkessel kommt ein Asbesttuch zum Schutze der Schalen und zur Verhütung des Stoßens, zu welch letzterem Zwecke auch Porcellanstückchen in die Schalen eingelegt werden. Im Falle des Bruches einer Schale, der nur selten vorkommt, kann ihr Inhalt durch mehrere in den Eisenkesseln befindliche Löcher in den Feuerraum auslaufen; wenn man dies bemerkt, hält man die Säurespeisung an, hebt

Fig. 307.

die Ofendecke auf und ersetzt die zerbrochene Schale durch eine neue, was nur zehn Minuten dauert. Eine Eisenplatte mit zwei Kesseln soll drei bis vier Jahre dauern [?]. Sie sind so geformt, daß der untere, als Feuercanal dienende Raum von dem oberen, wo sich die Säuredämpfe entwickeln, vollkommen abgeschlossen ist; die Fugen werden durch einen Kitt von Asbest und Wasserglas dicht gemacht.

Wenn die Porcellanschalen in die Eisenkessel eingesetzt worden sind, schüttet man groben Sand bis zum oberen Rande der Schalen in den Zwischenraum ein. Jeder Kessel hat zwei Ansätze, welche verhindern, daß er nicht durch die beim Erhitzen stattfindende Ausdehnung in Berührung mit der nächst höheren Porcellanschale kommt. Das Mauerwerk oberhalb der Schalen besteht aus Quarzziegeln (Dinasziegeln), die Decke des Ofens aus Gußeisen oder Glasplatten. Die sauren Gase werden durch einen Wasserstrahl oder sonst wie abgesaugt und condensirt oder nicht. Die Hitze der aus dem Ofen entweichenden Feuergase dient zur Concentration der Säure von 50° auf 60° B. (53 auf 71° D.) in einem ähnlichen Apparate oder aber in Bleipfannen.

Die Zeichnung zeigt bei *a* den zur Speisung dienenden Behälter, bei *b* einen der zwei zum Ablauf der Säure dienenden Bleiheber, bei *cc* eine der beiden parallelen Schalenreihen, bei *d* die Eisenkessel (0,092 m tief), *e* Feuerung, *f* Aschenfall, *g* Austrittsöffnung für die Dämpfe, *h* eiserne oder gläserne Decke.

Nach Angabe der Erfinder soll ein solcher Apparat 900 bis 1000 kg concentrirte (d. h. $65^1/_2$° B. = 83° D.) Schwefelsäure aus 60grädiger Säure (71° D.) mit Aufwand von 13 Proc. mittelmäßiger Kohle machen; zur Concentration von 53° B. (58° D.) auf $65^1/_2$° B. (83° D.) braucht man 21 Proc. Kohle. Die Kosten eines Apparates betragen insgesammt 400 Mk.

Nach weiteren Angaben in dem deutschen Patent des Erfinders (Nr. 61321) sollen die Oefen in zwei Reihen angelegt werden, und zwar die eine für Concentration bis 62° B. (75° D.), bis zu welcher Stärke keine sauren Dämpfe entweichen, die zweite bis zu einer Concentration von 66° B. (84° D.). Der Zufluß der Säure in die oberste Schale der ersten Reihe wird so geregelt, daß sie aus der untersten Schale mit der Stärke von 62° B. durch eine Rinne in die Schalen des zweiten Ofens abfließt. Nur dieser braucht dann die oben erwähnte Gußeisen- oder Glasdecke zu besitzen.

In dem Négrier'schen Apparate kann man die schmutzigste Gloverthurmsäure verarbeiten, welche für Glas- oder Platinretorten ganz unbrauchbar wäre, hier aber in Folge der oftmaligen Sedimentirung in den Schalen ganz klare Säure liefert. Dies ist ein großer Vortheil; aber man kann nicht gut starke Säure machen, und der Apparat scheint auch wenig geeignet für Massenproduction.

Augenscheinlich müssen nicht nur die Porcellanschalen von bester Qualität sein, sondern es muß auch jede Unregelmäßigkeit in der Feuerung vermieden werden. Die gußeisernen Unterlagen werfen sich leicht und werden dann ein Springen der Schalen hervorrufen können; sie werden daher neuerdings theilweise oder ganz durch feuerfesten Thon ersetzt.

Kretzschmar (Chem. Zeit. 1892, S. 418) macht nähere Mittheilungen über von ihm erbaute Apparate nach Négrier's Verfahren. Von vier zusammengebauten Oefen streichen die Gase unter drei Reihen von Bleipfannen,

wo sie die Kammersäure auf 58 bis 60° B. (67 bis 71° D.) concentriren und auf 145 bis 149° C. erwärmen. Pro Tag und Ofen erhält man durchschnittlich 1257 kg 66grädige Säure (welche wirkliche Stärke das bedeutet, ist nicht angegeben; es ist also wohl die ordinäre 66grädige Säure = 93 Proc. H_2SO_4 gemeint), mit einem Verbrauch von 23½ kg ziemlich geringer englischer Gruskohle auf 100 kg Säure. Der Bruch an Porcellanschalen belief sich monatlich auf fünf Stück von 64, zu 4 Mk., also pro 100 kg Säure = 1,28 Pfg. Dieser Bruch verringerte sich jedoch sehr, als die gußeisernen Platten, in denen die Porcellanschalen sitzen, durch solche aus feuerfestem Thon ersetzt wurden. Die Säuredämpfe von je zwei Oefen gehen in einen Condensator von Blei, der in eine Kühlschlange und schließlich in ein senkrechtes Rohr übergeht, in dem ein Strahl von comprimirter Luft (oder ein gut ziehender Schornstein) den nöthigen Zug hervorruft. Bei Vergleichung mit Platinapparaten ist nicht zu übersehen, daß man in letzteren nicht Gloversäure oder salpeterhaltige Schwefelsäure benutzen kann, daß aber der Négrier-Apparat erheblich mehr Raum und Bedienung [auch mehr Brennmaterial!] braucht.

Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 317) ist übrigens schon vor Négrier das System von stufenweise angeordneten Porcellanschalen angewendet worden, nämlich in Nordamerika von W. H. Adams, der es im Jahre 1887 beschrieben hat.

Zu der Kategorie der aus porcellanähnlichen (feuerfesten) Substanzen bestehenden Apparate kann man auch die, freilich auf ganz anderen Principien beruhenden Apparate von Gossage, Keßler u. s. w. rechnen, bei denen die Säure durch überhitzte Luft abgedampft wird (siehe unten).

Concentration in Platingefäßen.

Die früher angewendete Form von Platinretorten (Blasen) ist in der ersten Auflage dieses Werkes 1, 487 bis 492 ausführlich beschrieben und abgebildet; daselbst sind auch Angaben über Größe, Kosten und Leistungsfähigkeit der früheren Retorten gegeben, was aber alles jetzt veraltet ist. Wir werden daher nur die neueren Formen der Platingefäße beschreiben.

In Folge der drohenden Concurrenz, welche den Platinblasen gemacht wurde, erst durch die Verbesserungen in den Glasretorten, später durch den combinirten Platinbleiapparat von Faure und Keßler, haben die beiden großen Fabrikanten von Platinapparaten (Desmoutis, Quennessen u. Co. in Paris und Johnson, Matthey u. Co. in London) die Construction der Platinblasen wesentlich verbessert, und sie namentlich viel leichter gemacht, indem die größte Stärke nur in dem, dem Feuer direct ausgesetzten Boden gelassen wurde. So hatten z. B. Johnson, Matthey u. Co. schon 1867 zu Paris einen Apparat für 5000 kg täglich zu nur 41 000 Frcs., und einen solchen für 8000 kg täglich zu 62 500 Frcs. ausgestellt. Ihre älteren Apparate sind genauer dargestellt in Fig. 308 und 309.

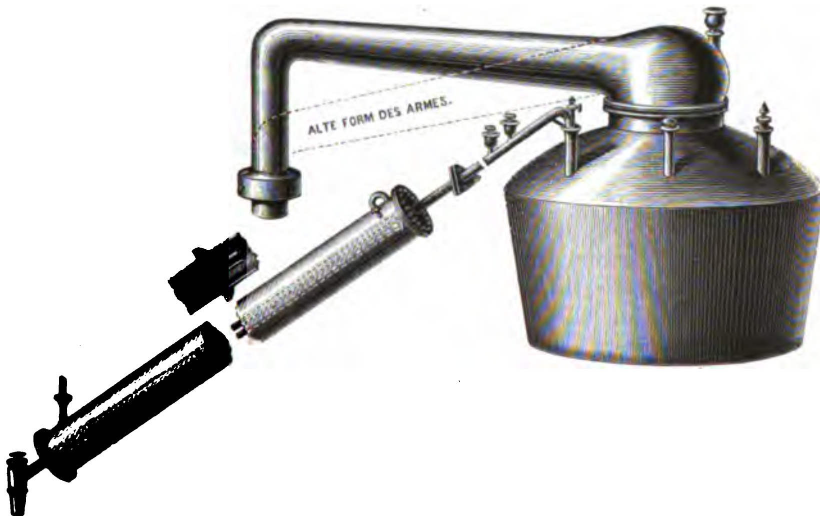
Die erstere stellt die „flache Form", die zweite die „hohe Form" der Kessel dar; bei der letzteren sieht man zugleich, wie der Helm erst etwas ansteigt, um

die anfangs condensirte schwache Säure wieder in den Kessel zurückfließen zu lassen (die punktirten Linien zeigen die ältere, bei den französischen Apparaten

Fig. 308.



Fig. 309.

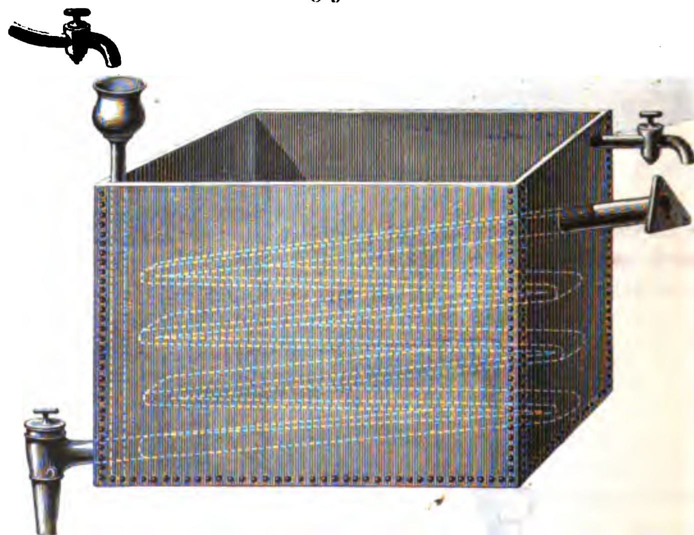


noch heute übliche Form des Helmes an). In Folge der englischen Construction des Helmes erhält man zwar weniger schwache Säure, aber eine geringere Leistung an concentrirter Säure, als mit den französischen Apparaten.

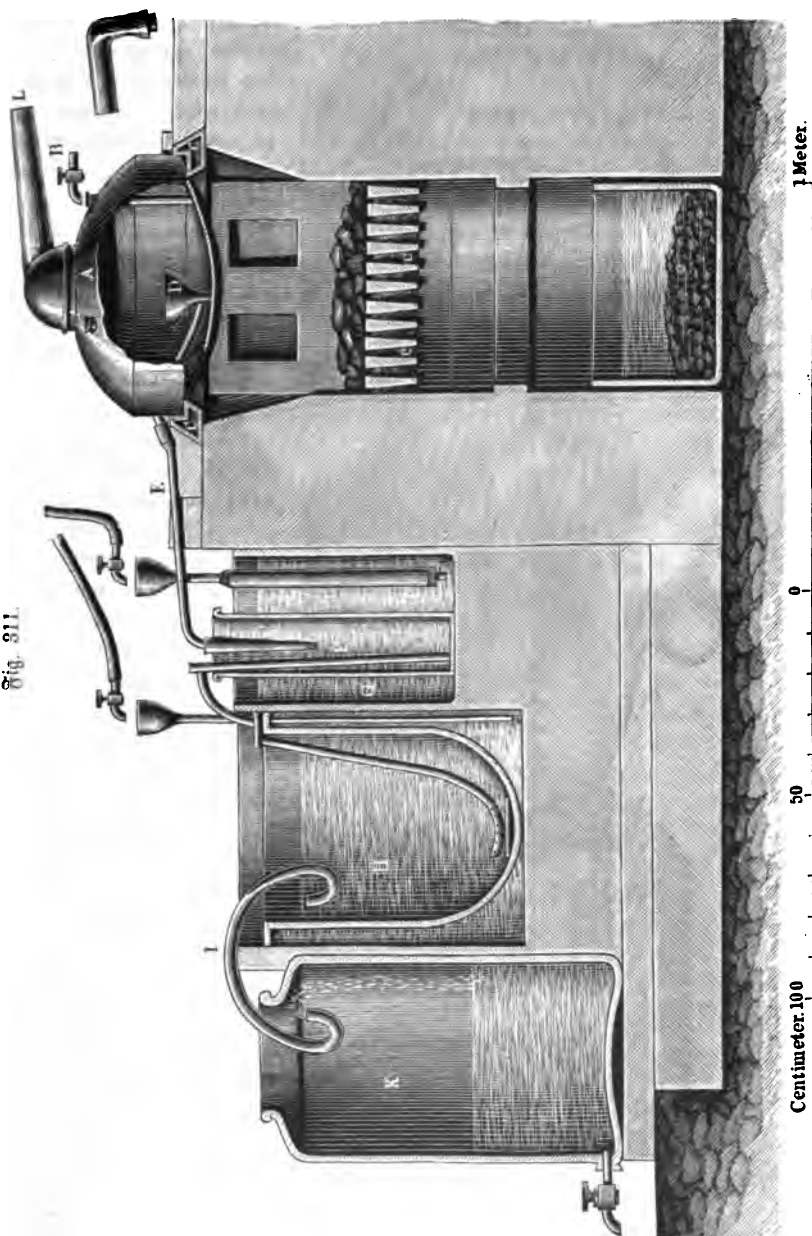
Fig. 310 zeigt eine Kühlvorrichtung von besonderer Construction, welche ebenfalls bei englischen Apparaten zuweilen angewendet wird.

Die leichteste Construction der englischen Platinblasen, bei der nur der Boden erhitzt wird, und welche noch ganz neuerdings (1876) am meisten empfohlen wurde, zeigt die Fig. 311, zugleich mit einem neuen Kühlapparate. Ein solcher Kessel war 1862 auf der Londoner Ausstellung und hat seitdem regelmäßig über 2000 kg Säure producirt; er kostete damals inclusive Helm, Röhren und Kühler nur 675 Pfd. St. = 13 500 Mark, und die größten Reparaturkosten in 14 Jahren haben sich nur auf 600 Mark belaufen. Das System ist auf continuirliche Arbeit berechnet; wenn man zwei Kessel combinirt, so kann man 4500 bis 5000 kg, bei drei Kesseln 7500 bis 8000 kg concentrirte Säure täglich produciren, doch müssen dann auch die Kühleinrichtungen vergrößert wer-

Fig. 310.



den; der doppelte Apparat kostet (bei früheren Preisen) 24 000 Mk., der dreifache 35 000 Mk. *A* ist der Platinkessel selbst, wieder mit ansteigendem Helme *L*; er sitzt auf einem gußeisernen Ringe *C* auf und wird durch das Feuer auf dem Roste *c* erhitzt; unter letzterem befindet sich eine mit Wasser gefüllte Aschenpfanne. In dem Centrum des Kesselbodens bemerkt man den Trichter *D*, welcher durch das Verbindungsrohr *E* nach außen hin communicirt; die concentrirte Säure sammelt sich darin an und wird durch *E* abgeführt. Diese Einrichtung soll sich in der Praxis ganz ausgezeichnet bewährt haben. Das Rohr *E* setzt sich in ein anderes Platinrohr fort, welches 5 cm tief in den Trichter des Platinkühlgefäßes *F* taucht. Letzteres steht in einem Bleigefäße *G*, welches fortwährend frisches Wasser durch einen Hahn empfängt; das Rohr, welches das Kühlwasser auf den Boden von *G* leitet, ist mit Hanfzöpfen oder anderen schlechten Wärmeleitern umwickelt, um sich nicht zu frühzeitig zu erhitzen. Von dem Boden des Gefäßes *F* fließt die nun


Fig. 311.
Centimeter 100
50
0
1 Meter.

bedeutend kühlere Säure durch ein Ueberlaufrohr (welches ebenfalls mit Hanfzöpfen umwickelt ist, damit die Säure durch die obere heiße Wasserschicht nicht wieder erwärmt wird) in den Kühler *H* aus Steinzeug, welcher ebenfalls noch in einem Kaltwasserbottich steht. Der Heber *I*, aus Blei oder Steinzeug, zieht die Säure von da in die große Steinzeugflasche *K*, aus welcher die nun ganz hinreichend gekühlte Säure durch einen Hahn beliebig abgelassen wird.

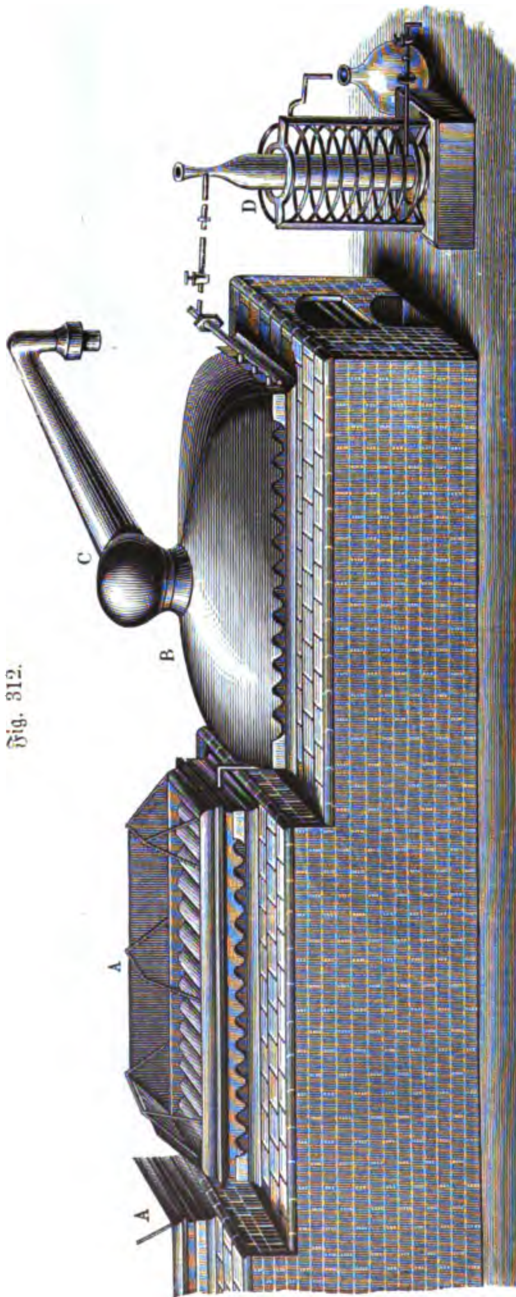


Fig. 312.

Noch in demselben Jahre (1876) construirten Johnson Matthey u. Co. eine ganz abweichende Kesselform, „System Prentice“, welche die Idee von Faure und Keßler, mit ganz dünner Säureschicht zu arbeiten (s. S. 649 ff.), adoptirt, und dadurch eine Verminderung des Platingewichtes und außerdem durch Anwendung eines welligen Kesselbodens eine Vergrößerung der Heizfläche bewirkt. Bode hat diesen Apparat zuerst beschrieben (Dingl. polyt. Journ. **221**, 542); er ist in den Figuren 312 bis 314 veranschaulicht.

Der Kessel *B* ist nicht mehr von runder Form, sondern länglich viereckig oder oval, und zwar für eine Production von 4000 bis 5000 kg 66grädiger Säure in 24 Stunden 0,92 m lang und 0,46 m breit; die Säure tritt am hinteren Ende ein und am vorderen wieder aus

(Fig. 313 und 314, nach der Ztschr. f. chem. Großgew. 1, 90); ein Heber ist nicht mehr vorhanden, sondern wird durch einen Ueberlauf ersetzt. Ein solcher Kessel wiegt einige 20 kg und kostete bei früheren Platinpreisen inclusive Auslauf, Kühler, Eisenring etc. etwa 20 000 Mark.

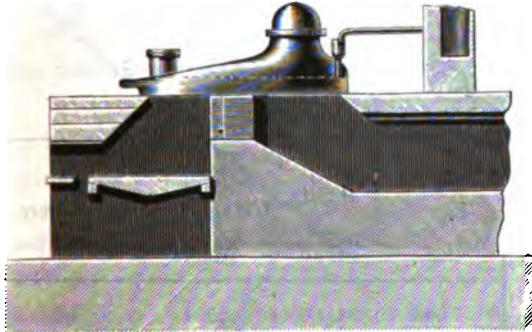
Außerdem liefert die Firma noch zur vorgängigen Concentration Platinpfannen mit gewelltem Boden, nach Prentice's Patent wie sie Fig. 312 bei *A* zeigt; doch können statt dieser auch gewöhnliche Bleipfannen vorhanden sein.

Genauere Angaben über diese Apparate sind von Director Stroof aus Griesheim in der Chem. Industr. 1, 194 gemacht worden; man hat dort drei solcher Apparate, bestehend aus je einem geschlossenen Kessel mit Helm, 900 mm lang und 450 mm breit, und je zwei offenen Pfannen, 1250 mm lang und 450 mm breit; letztere sind 120 mm hoch, und befindet sich am oberen Rande eine um die Platinpfanne laufende Rinne, welche an zwei Stellen mit Abläufen versehen ist. Die Pfanne hat eine doppelte Bleibedachung mit dazwischen circulirendem Wasser; ein 52 mm weites Bleirohr führt die nicht condensirten Dämpfe senkrecht in die freie Luft. Die sich an der inneren Wand condensirenden Flüssigkeiten gelangen in die Rinne und fließen aus dieser ab, wobei sie einen hydraulischen Verschluß bilden. Dazu gehören noch sechs Bleipfannen mit 23 qm Heizfläche. Die Feuerung wird durch außerhalb angebrachte Gasgeneratoren bewirkt. Täglich werden in dem Systeme 6000 kg Schwefelsäure von 1,843 aus Kammersäure von 1,55 concentrirt, wozu 1300 bis 1350 kg Förderkohlen aus dem Saarbecken erfordert werden. Die Säure läuft aus den Bleipfannen 125 bis 135° C. warm und mit 1,68 specif. Gew. (bei 15°); in der ersten Platinpfanne kommt sie auf 1,74 und 195°, in der zweiten auf 240 bis 250° und 1,81 specif. Gew.; unter dem Bleidache der ersten Pfanne zeigt das Thermometer 90°, in der zweiten 130°. Die an der Wand sich condensirende Flüssigkeit ist bei der ersten Pfanne Wasser, bei der zweiten Schwefelsäure von 1,03 specif. Gew., das Destillat des mit Helm versehenen Kessels hat 1,45 specif. Gew. Der Apparat sei einfacher als der von Faure und Keßler und bewähre sich in jeder Weise; der geschlossene Kessel inclusive Nebenapparaten wiegt 18 kg und jede Pfanne 9 bis 10 kg.

Fig. 313.



Fig. 314.



Diese Mittheilungen wurden von Director Stroof in der Chem. Industr. 1879, S. 309 durch folgende weitere ergänzt. Die Leistungsfähigkeit des Apparates hat sich von 6000 auf 10 000 kg Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,843 täglich erhöht. Da bei der früheren Einrichtung, wo das intensivste Feuer den Kessel mit der stärksten Säure traf, das Platin sehr angegriffen wurde, so veränderte man diese Einrichtung, indem jetzt die Platinpfanne mit der schwächeren Säure direct über das Feuer gesetzt wurde; dieses geht dann unter die zweite Platinpfanne, darauf unter den Kessel, wo die Säure vollständig concentrirt wird, und zuletzt noch unter sechs Bleipfannen mit circa 30 qm Oberfläche, in denen die erforderliche Kammersäure auf 60° B. concentrirt wird. Man kann jetzt die Temperatur der ersten Pfanne, in welcher nur Wasser zur Verdampfung kommt, ohne Bedenken für die Haltbarkeit des Platins aufs Aeußerste steigern. Der Kohlenverbrauch hat sich übrigens relativ nicht geändert. Sehr vortheilhaft wirkte der Ersatz der Bleikühlröhren für die Destillatsäure durch ein 1500 mm langes und 50 mm weites Kühlrohr aus Platina, welches von einem Kupferrohr umgeben ist (also ähnlich wie bei Delplace; vergl. unten). Die Säure hat beim Einlaufen

in die erste Pfanne 133° C. und wiegt bei 15° C. 58,5° B.
„ „ zweite „ 218° C. „ „ „ 15° C. 63,0° B.
„ den Kessel 280° C. „ „ „ 15° C. 65,2° B.

Das Destillationsproduct zeigt

bei der ersten Platinpfanne 0° B.
„ „ zweiten „ 10 bis 12° B.
„ dem Kessel 43 „ 45° B.

Eine Vergleichung der Anschaffungskosten der verschiedensten Systeme zeigt Folgendes:

	Concentrirte Säure kg	Kostet Francs	Kostet für 100 kg Säure Francs	Concentrirt bei gleichen Anlagekosten
Kessel alter Construction . . .	7 500	94 000	1250	38
System von Desmoutis u. Co.	4 800	30 000	625	76
„ „ Faure u. Keßler	5 000	30 000	600	79
„ „ Prentice	10 000	47 000	470	100

Dieses günstige Verhältniß beruht bei dem Systeme von Prentice neben der niedrigen Säureschicht (welche es mit den meisten neueren Systemen theilt) auf der durch die Wellenform des Bodens im Verhältniß von 1,57 : 1 vergrößerten Heizfläche.

Ein anderes von Johnson Matthey u. Co. ausgeführtes System ist das von Gustave Delplace (Namur, Sainte-Croix 7), welches in Fig. 315

Fig. 315.

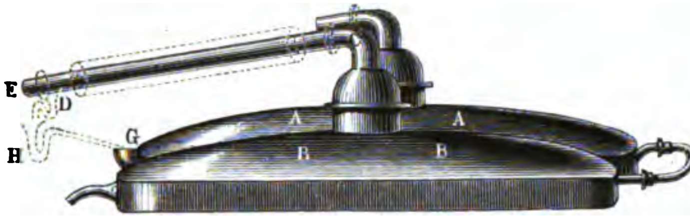
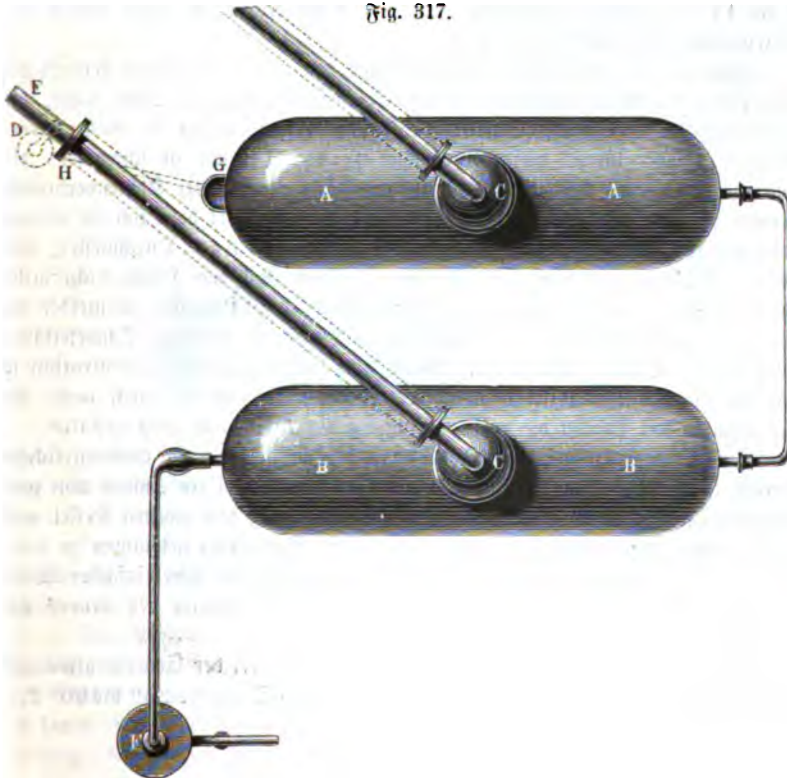


Fig. 316.



Fig. 317.



bis 317 (a. v. S.) gezeigt ist. Es sind hier zwei Blasen *AA* und *BB* mit einander verbunden. *AA* ist der erste Platinkessel, welcher Säure von 60° B. (71° T.) und das Destillat von *BB* empfängt. *BB* der zweite Platinkessel, in welchem zusammen mit *AA* die Concentration bis zu einer Stärke von 79 bis 80 Proc. SO_3 fortgesetzt werden kann. *CC* sind Helme und Arme, mit Abfluß bei *D*, für das starke Destillat, während der schwächere, nicht condensirte Dampf bei *E* fortgeht. *F* ist ein flaschenförmiger Kühler zur Aufnahme der concentrirten Säure aus den Kesseln. *G* ist ein Ansatz des ersten Kessels zur Aufnahme der Bleipfannensäure und der Destillatsäure von *BB*. *H* ein Rohr zur Aufnahme des condensirten Destillates, um es nach *AA* zurückzuführen.

Nach Delplace kann man in diesem Apparate die Säure auf 79 oder selbst 80 Proc. SO_3 bringen, was früher noch nie mit continuirlich arbeitenden Platinapparaten erreicht worden war, und was in den mit Blei bedeckten Platinschalen (System Faure und Keßler) ganz unmöglich ist. Diese stärkste Säure, welche bei der Fabrikation von Dynamit ꝛc. unentbehrlich ist, wird so gemacht, daß man die Destillatsäure bis zu 62 oder 63° B. (75 bis 77½° D.) gehen läßt und letztere immer wieder in den Kessel zurückbringt, wo sie als reine Säure dient. Um die gewöhnlich sogenannte 66grädige Säure zu machen, welche nur 73 bis 76 Proc. SO_3 enthält, läßt man die Destillatsäure nur auf 5 bis 15° B. (4 bis 12° D.) gehen, je nach der Schnelligkeit der Arbeit, bei einer Stärke der Eintrittssäure von 60° B. (71° D.).

Nach weiteren schriftlichen Erläuterungen von Herrn Delplace bewirkt die lange Form der Kessel, nach fünfjährigen Erfahrungen, daß die Säure nicht, wie bei den runden Kesseln oder Schalen, Eisensalze absetzt, welche die Röhren verstopfen ꝛc. (woher kommt dieser Unterschied?); das Destillat ist schwächer, die Leistungsfähigkeit im Verhältniß zur Abdampffläche größer, der Kohlenverbrauch geringer als bei der runden Form. — Ausgezeichnet bewährt habe sich die völlige Ersetzung der Bleicondensation durch ein Platinrohr von 6 cm Durchmesser, das auf 1,5 m Länge mit Wasser gekühlt ist; es wiegt mit dem Helme nicht mehr als der frühere weite Helm und das Abzugsrohr für Bleikühlung, vermeidet die Störungen und Reparaturen der letzteren und gestattet bleifreie Schwefelsäure von beliebiger Stärke aufzufangen. Man kann daher auch die Concentration so weit als man will treiben, während bei Bleicondensatoren und noch mehr bei Platinschalen mit Bleihut die große Abnutzung des Bleies dies nicht gestattet.

Zur Erzeugung von höchst concentrirter Schwefelsäure in continuirlichem Betriebe (was früher unmöglich war) wendet man am besten ein System von zwei Kesseln langer Form an, wobei das starke Destillat aus dem zweiten Kessel noch warm in den ersten zurückfließt, ohne mit Blei in Berührung gekommen zu sein; nur das erste schwache Destillat geht ab. Die Kessel sind in sehr einfacher Weise direct über dem Rost aufgestellt, so daß die strahlende Wärme des Feuers gut verwerthet wird.

Folgende Tabelle zeigt die Stärke des Destillates bei der Concentration auf verschiedene Stärken (bei Speisung des Apparates mit Säure von 59 bis 60° B.):

Stärke der concentrirten Säure	Stärke des Destillates
75 Proc. SO_3	10 bis 12° B.
76 „ „	15 „ 20° B.
77 „ „	30 „ 35° B.
77½ bis 78 „ „	45 „ 50° B.

Bei Anwendung eines Systems von zwei Kesseln:

Concentrirte Säure	Erstes Destillat	Zweites Destillat	Beide gemischt
75 Proc. SO_3	0 bis 2° B.	10° B.	6° B.
76 „ „	2 „ 5° B.	15 bis 20° B.	10 bis 12° B.
78 „ „	15 „ 18° B.	40 „ 45° B.	30 „ 35° B.
79 bis 80 „ „	25 „ 40° B.	60 „ 63° B.	

Das zweite Destillat fließt in den ersten Kessel zurück.

Leistung eines Systems bei verschiedener Stärke der concentrirten Säure für 24 Stunden:

75 Proc. SO_3	12 000 kg
76 „ „	10 000 „
77 bis 78 „ „	8 000 „
79 „ 80 „ „	5 000 „

Die letzte, stärkste Säure kam früher fast gar nicht in den Handel; wie man sieht, kostet ihre Concentration allerdings viel mehr als die schwächerer Säuren, aber für manche Zwecke (z. B. der Nitroglycerinfabrikation) wird sie

Fig. 318.



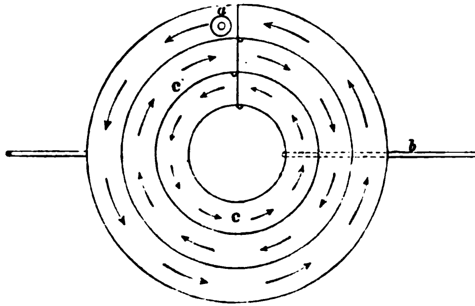
sehr gesucht. Bei so starker Säure muß man durchaus die chemische Analyse zur Gehaltsbestimmung anwenden; das specifische Gewicht nützt hier nichts, wie wir früher gesehen haben.

Die Kühlung der concentrirten Säure erfolgt durch einen stehenden, cylinderförmigen Platinkühler, welcher in Wasser steht. Die Säure läuft oben ein und tritt unten aus. Das Wasser umspült den Kühler von unten nach oben.

Die Kosten eines Apparates nach Delplace lassen sich nach folgenden Notizen berechnen. Der Apparat selbst wird von Johnson Matthey u. Co. zu London nach dem Gewichte für den Preis von neuem Platin geliefert, welcher bekanntlich ziemlich stark wechselt. Das Gewicht beträgt für einen Kessel ungefähr 22 kg, Kühler für Säure und Condensator 8 kg, zusammen also 30 kg, womit

man bequem 5 Tons Schwefelsäure von 93 bis 94 Proc. Monohydrat täglich erhalten kann. Zwei Kessel mit allem Zubehör aus Platin wiegen circa 50 kg und machen bequem 10 Tons Säure von obiger Concentration. Die meiste Handelssäure enthält nur 92 Proc.; von dieser würde ein Kessel gut 6 Tons, zwei Kessel 12 Tons in 24 Stunden liefern.

Fig. 319.



In einem Patent von 1882 (Deutsch. Pat. Nr. 23 159) schlägt Delplace gewisse Verbesserungen vor. Er beschreibt hier eine lange, flache Platinblase mit gewelltem Deckel, auf dessen vier Erhöhungen ebenso viele Helme sitzen. Von dem dem Säureeinfluß am nächsten sitzenden Helm destillirt nur Wasser; die anderen geben Wasser mit mehr und mehr Säure, der letzte ziemlich starke Säure. Auf diesem Wege kann man mit einem Kessel 98 procentige Säure erhalten. Den Boden macht man am besten in gewellter Form (vergl. Fig. 312). Es ist mir nicht bekannt, ob dieses System je praktisch ausgeführt worden ist.

Diejenige Form von Platinblasen, welche von der Pariser Fabrik (jetzige Firma: F. Desmoutis, Lemaire u. Co.) früher, ehe die flache Form eingeführt war, gebaut wurde, findet sich in der 1. Aufl. dieses Werkes **1**, S. 498

Fig. 320.



und 499 beschrieben. 1876 ist diese Form durch die in Fig. 318 (a. v. S.) gezeigte flache Blase ersetzt worden, und diese wird häufig in der Art gemacht, daß der Boden concentrische Scheidewände enthält, welche die Säure in der Pfeilrichtung auf einem langen Wege hindurch und schließlich durch das Rohr *b* auszufließen zwingen, wie es Fig. 319 und 320 zeigen. Allerdings wendet man gegen diese Scheidewände ein, daß sie wegen der fehlenden Luftkühlung stark angegriffen werden und daher leicht lecken, und sind deshalb manche Fabriken von diesem sehr rationellen Systeme wieder abgegangen und zu einfachen Böden zurück-

gekehrt (vergl. jedoch unten die großen Vortheile der Scheidewände). Die letzte Figur zeigt eine Abänderung, wobei ein abnehmbarer, hydraulisch abgeschlossener Deckel vorhanden ist. Fig. 321 und 322 zeigen die äußerst einfache Einmauerung dieser Pfannen, welche auf einem Gußeisenringe aufruhen.

Fig. 323 und 324 (a. f. S.) zeigen eine längliche Blase, wie sie neuerdings von manchem französischen Fabrikanten bevorzugt wird, ebenfalls mit Scheidewänden.

Fig. 321.

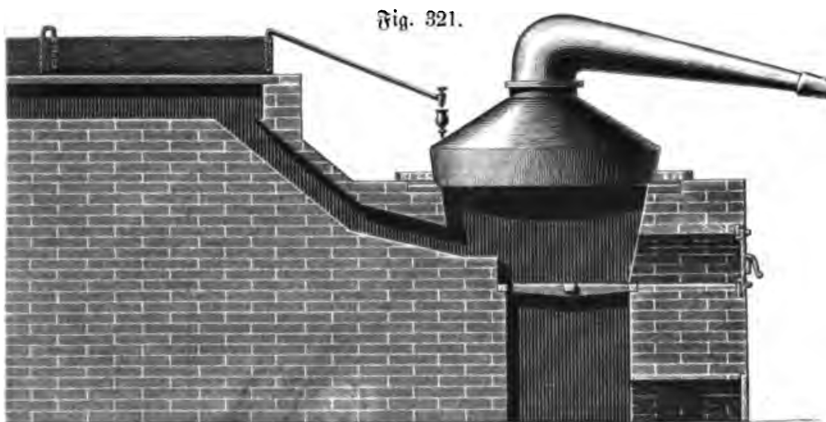


Fig. 322.



Fig. 325 und 326 (a. S. 643) zeigen die Construction von zwei Blasen, nämlich einer kreisrunden und einer länglichen, wie sie für die Darstellung von höchst concentrirter Säure bewährt sein soll.

Fig. 327 und 328 (a. S. 644) zeigen die Combination von zwei länglichen Blasen, wovon die eine, *A*, Scheidewände, wie in Fig. 323 und 324, aber in der Mitte eine Vertiefung hat, während *B* nur drei Querscheidewände hat, welche die Blase der Länge nach in drei Stücke theilen, durch welche die Säure allmälig durchlaufen muß. *C* ist der Platinakühler, dessen (in der Zeichnung nicht sichtbarer) Querschnitt sternförmig ist.

Folgende, mir von Herrn Lemaire übermittelte Angaben erklären die mit jeder einzelnen Form verbundenen Vortheile. Fig. 318 zeigt die im Jahre 1890 gebaute Form von Blasen, aus einem einzigen Stücke, für Werke mittlerer Größe, welche Säure von 65½° B. (83° D.) darstellen. Eine solche Blase von 0,90 m im Durchmesser wiegt 22 kg, der Kühler 3 kg, und giebt 5 Tons concentrirte Säure in 24 Stunden. Die darauf folgenden Fig. 319 bis 324 zeigen den besonderen Typ des Pariser Hauses, nämlich die concentrischen Scheidewände, welche man dort für das geeignetste System zur Darstellung großer

Fig. 323.

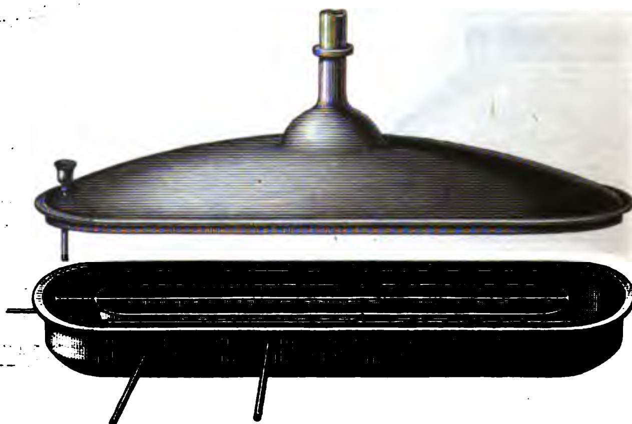


Fig. 324.



Mengen Säure von 93 bis 94 Proc. H_2SO_4 hält. Eine solche Blase wiegt 40 bis 42 kg im Ganzen, mit Einschluß des Kühlers, und liefert etwa 10 Tons concentrirte Säure, mit einem Kohlenverbrauche von nicht über 14 Proc. Früher zogen die meisten Käufer die Kreisform vor; jetzt wählen manche die längliche Form, als eine für den Kohlenverbrauch günstigere. Allen gemeinsam sind die Scheidewände, welche die Säure zwingen, in einem langen Strome durch die Blase zu fließen, ohne daß die starke Säure mit der dünnen sich mischen kann. Dieses System ist seit 15 Jahren mit großem Erfolge in Anwendung. Wo zwei Blasen in Verbindung mit einander gehen sollen, muß man zwischen dem Falle unterscheiden, wo nur Säure von 65½° B. (83° D.), und dem, wo Säure von

97 bis 98 Proc. (= 1,84 specif. Gew.) verlangt wird. Im ersten Falle setzt man am besten beide Blasen auf ein Feuer; dabei liefern sie etwas weniger als bei getrennter Feuerung, aber dies wird aufgewogen durch Ersparniß an Brennstoff (etwa 20 Proc.), sowie an Arbeit und Reparaturen (etwa 25 Proc.). Zwar reichen dann die Feuergase nicht aus, um die Kammersäure in den bleiernen Vorpfannen über 59½° B. (70° T.) hinaus zu verstärken, aber dies ist ein Vortheil, da die Säure dabei weniger Blei aufnimmt und immer unbedingt gleich stark herauskommt. Es giebt weniger Destillatsäure; die zweite Blase giebt ein Destillat von 20 bis 25° B. (16 bis 21° T.), während dasjenige von der ersten

Fig. 325.

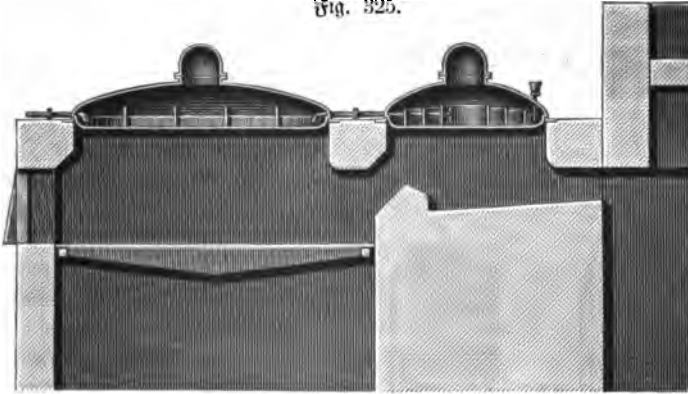
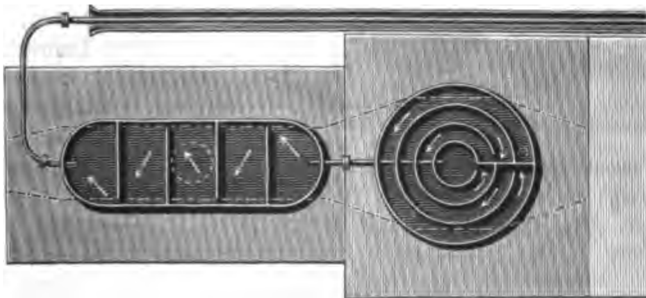


Fig. 326.



Blase fast reines Wasser ist und fortgeworfen wird. Diese Combination ist in Fig. 325 und 326 gezeigt; die beiden Blasen, mit einem Liebig'schen Kühler, wiegen 50 bis 51 kg und liefern 10 Tons in 24 Stunden.

Zur Concentration bis auf 97 bis 98 Proc. H_2SO_4 muß man zwei Blasen mit einander verbinden, welche jede durch ein besonderes Feuer geheizt werden (Fig. 327 und 328). Gleichviel, ob die Blasen kreisrund oder länglich sind, so hat die erste (vorbereitende) derselben immer concentrische Scheidewände, während die zweite (beendigende) die einfachen Querwände hat, welche nicht weiter als 1 cm vom Boden herabgehen und den letzteren ganz frei lassen. Dies geschieht,

weil hierbei große Absätze von wasserfreiem Ferrisulfat entstehen, welche man fortwährend entfernen muß, ehe sie sich am Boden als Krusten absetzen. Bei concentrischen Scheidewänden läßt sich dies nicht ausführen; wohl aber sind solche in der ersten Blase, wo keine Absätze entstehen, durchaus am Platze. Beide Blasen zusammen mit allem Zubehör, aber ohne Kühler, wiegen 60 kg; der als sternförmige Platinflasche geformte Kühler 4 bis 4,5 kg; das Ganze liefert und kühlt 10 Tons Säure von 97 Proc.

Fig. 327.

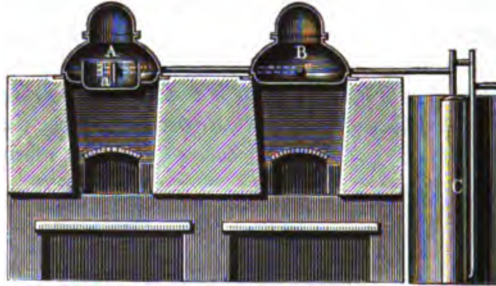
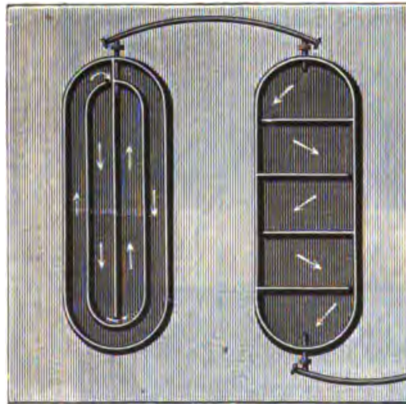


Fig. 328.



Die erste Blase in Fig. 327 zeigt die „abgestufte" Form (modèle à gradin). Die Vertiefung des Mitteltheiles um 2 cm erhöht den Heizeffect und wirkt als wesentliche Versteifung des Bodens.

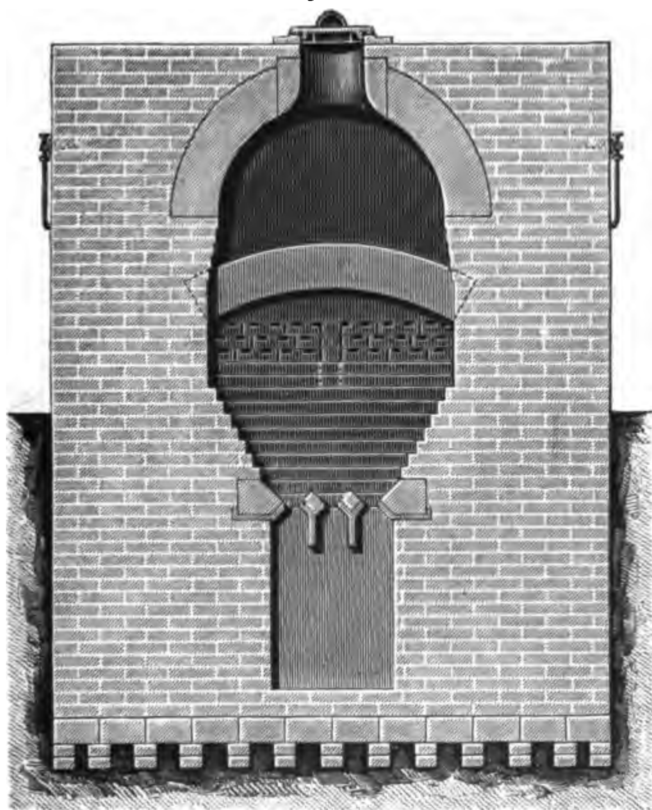
Die großen Vortheile, die durch die Scheidewände erzielt werden, welche die Säure zu einem längeren Aufenthalte in der Blase zwingen werden, sind mit unwiderleglicher Deutlichkeit durch folgende von Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, p. 321) mitgetheilte Ergebnisse eines Desmoutisapparates nachgewiesen, der zuerst ohne, dann mit Scheidewänden arbeitete, und bei dem in Folge der Anbringung von Scheidewänden die Säure eine längere Zeit (im Verhältniß von 48 : 62) in der Blase zubringen mußte:

	Ohne Scheidewände	Mit Scheidewänden
Erzeugung in 24 Stunden	5136	6632 kg
Concentration der Säure	92,5	92,5 Proc.
Mittlere Grädigkeit des Destillats . . .	36	11° B.
Gewicht der Destillatsäure	2160	2160 kg
Gewicht des entsprechenden Monohydrats	816	216 „
Procent von Destillatsäure	15,8	3,2 Proc.
Kohlenverbrauch	1100	1100 kg
Verbrauch an Kohlen für 100 conc. Säure	21,4	16,5 Proc.
Verdampftes Wasser	1344	1944 kg

Man erspart also etwa 30 Proc. an Kohlen und erhöht die Production an concentrirter Säure um 20 Proc., muß dies aber zum Theil durch erhöhten Platinverbrauch bezahlen, da das Platin im Verhältniß zu seiner Oberfläche (und an den nicht von außen gekühlten Innenscheidewänden jedenfalls viel stärker, vergl. S. 341) angegriffen wird.

Die Feuerungseinrichtung für die Platinblasen ist mit aller Sorgfalt zu construiren, nicht nur, insofern es sich um Ersparniß an Brennmaterial

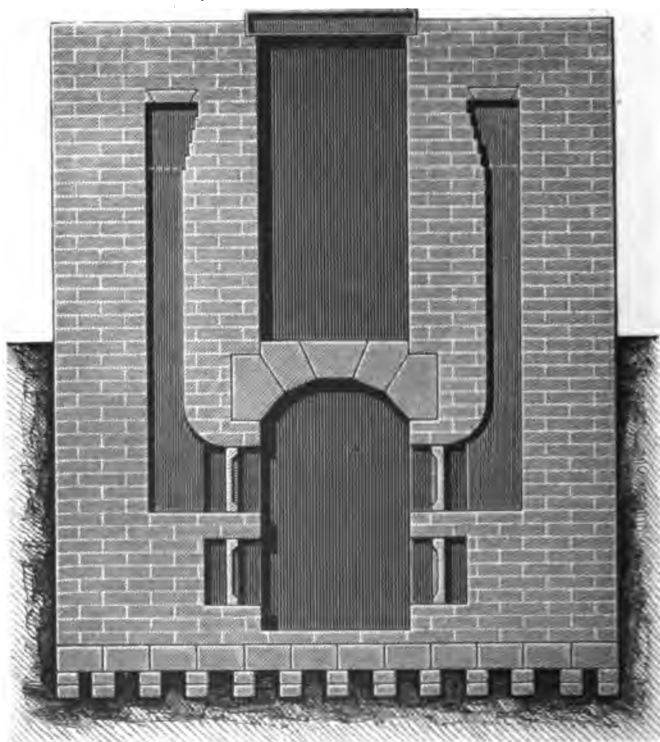
Fig. 330.



handelt, sondern noch mehr in dem Falle, wo es sich um die Fabrikation einer Säure von ganz regelmäßiger und hoher Stärke handelt. Gewöhnliche Rostfeuerungen, wie z. B. die in Fig. 311 u. 321 gezeichnete, genügen, wenn die Säure nicht über 95 Proc. H_2SO_4 zu kommen braucht, und man kann dann die Abhitze noch zur Concentration der Kammersäure in Bleipfannen auf den für die Speisung der Platinblase nöthigen Stärkegrad benutzen, was man freilich auch sonst kostenlos durch die Hitze der Röstgase thun kann. Wo aber Säure von 96 Proc. regelmäßig erfordert wird, ist es schon weit besser, eine Einrichtung anzuwenden, welche vollkommene Regulirung der Hitze ermöglicht; und dies ist ganz unver-

meidlich, wenn man Säure von 97 bis 98 Proc. in regelmäßiger, fortdauernder Arbeit erhalten will. Man kann den Grund hiervon leicht einsehen; bei der dünnen Säureschicht, wie sie jetzt allgemein angewendet wird, muß jedes Herabgehen der Feuerhitze sofort die Concentration beeinflussen. Unter der Annahme, daß die Speisungssäure immer von gleichförmiger Stärke ist, was ja für continuirliche Arbeit ohnehin Bedingung ist, muß nothwendiger Weise die Stärke der abfließenden Säure sich nach dem angewendeten Hitzegrade richten, und muß daher die Hitze so gleichförmig wie möglich sein. Gewöhnliche Rostfeuerungen er-

Fig. 331.

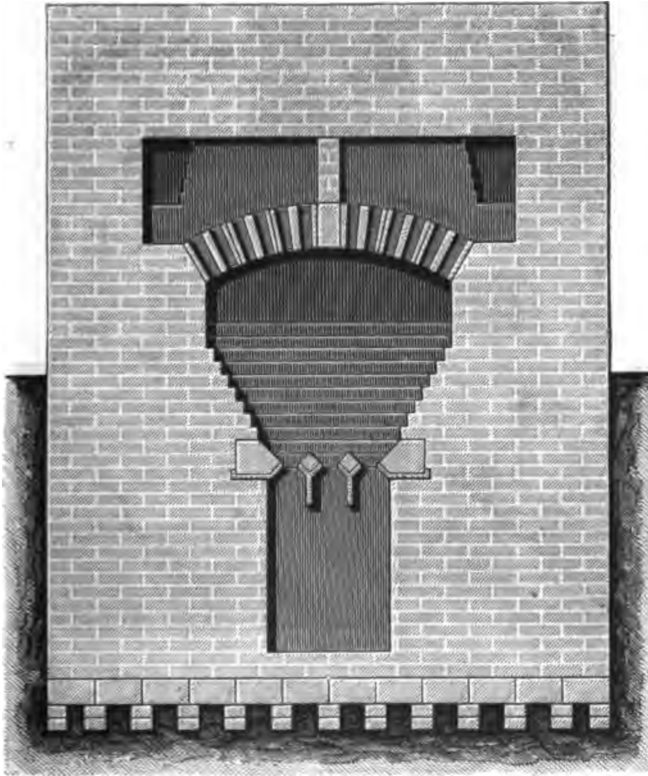


füllen diese Bedingung nicht; dagegen könnte dies bei wirklich brauchbaren mechanischen Feuerungen der Fall sein. Ob solche wirklich für Platinblasen schon angewendet worden sind, weiß ich nicht. Ein anderes Mittel zur Erreichung desselben Zieles wird durch gute Gasgeneratoren gegeben. In der That sind in einer ganzen Reihe von Fabriken die Platinblasen mit den Generatoren von Director G. Liegel in Stralsund versehen worden, welche sich für den vorliegenden Zweck vorzüglich zu eignen scheinen. Das Resultat vieljähriger Erfahrungen ist dies, daß man auf keinem anderen Wege mit solcher Sicherheit höchst concentrirte Säure in ganz regelmäßiger Arbeit erhält. Fig. 329 bis 334

zeigen die Anwendung des Liegelgenerators auf Schwefelsäureplatinblasen; aber selbstredend muß für jeden Specialfall die Construction entsprechend abgeändert werden.

Man wird dabei bemerken, daß die Flamme zuerst die schwächste Pfanne bestreicht, was selbst bei Combination mehrerer Platinkessel räthlich ist, weil die

Fig. 333.

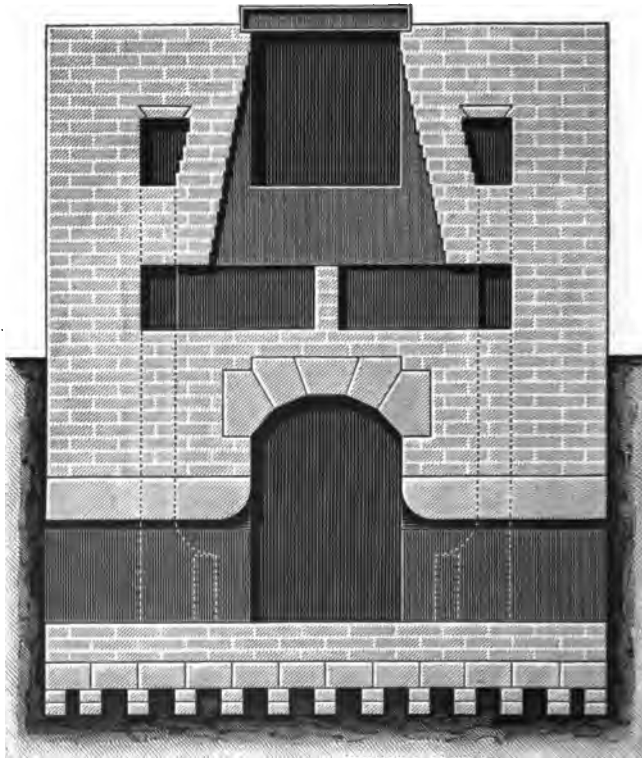


Temperatur hier noch nicht so hoch und die Säure noch nicht so concentrirt ist, daß das Metall selbst unter der Einwirkung der Stichflamme viel leiden könnte, während bei directer Einwirkung der Stichflamme auf die mit concentrirtester und heißester Säure gefüllte starke Pfanne oder Kessel der Angriff auf das Platin sehr stark ist (vergl. S. 636); auch tritt bei zu hohen Hitzegraden eine Dissociation von H_2SO_4 in H_2O und SO_3 ein, und kann man also durch Uebertreibung der Hitze die Concentration geradezu schädigen (vergl. weiter unten bei Gußeisen).

Concentration in Platinschalen mit Bleihut (Faure und Keßler's System).

Die ersten nach dem Principe gebauten Blasen, eine Platinschale für den Boden, als den allein mit heißer concentrirter Säure in Berührung kommenden

Fig. 334.

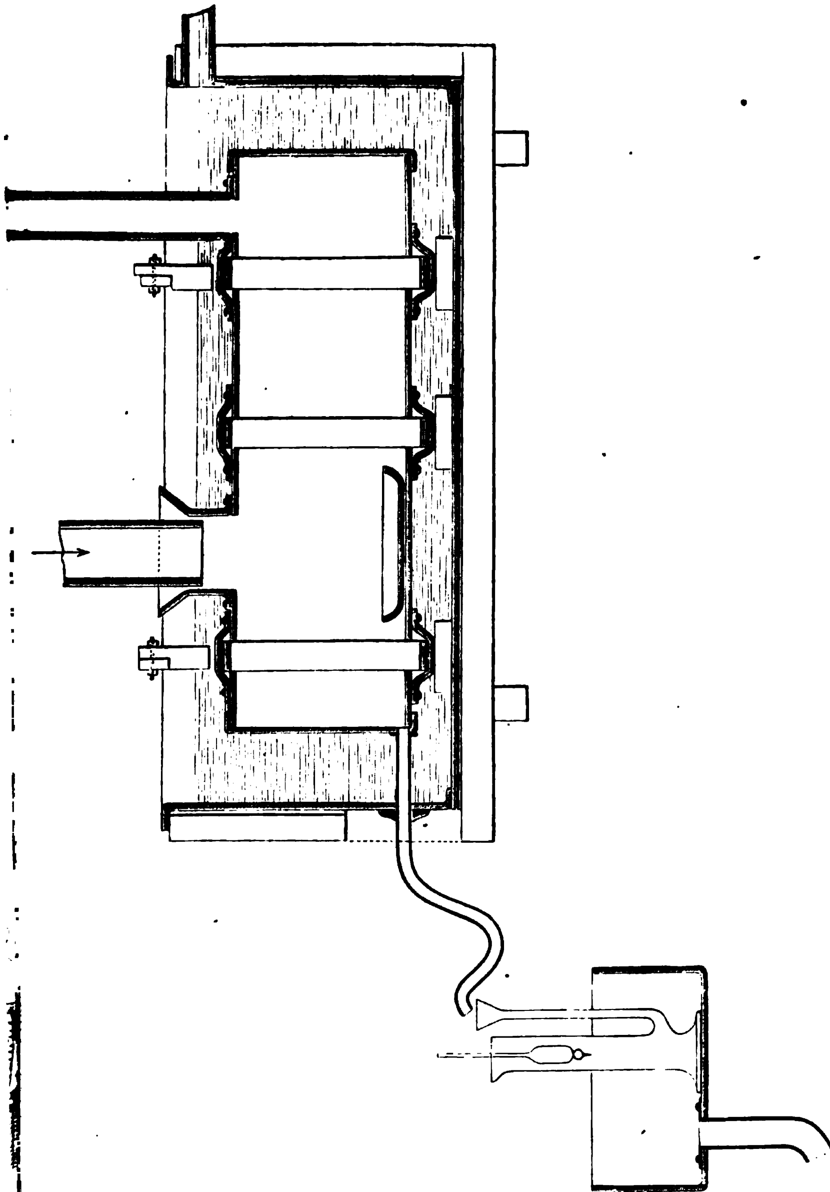


Theil, mit einem mit Wasser gekühlten Bleihute zu combiniren, wurden von Harrison Blair u. Co. in Bolton und A. Smith in Dublin schon vor 1860 angewendet, aber wieder aufgegeben. Im Jahre 1863 schlug Keßler seine erste Blase vor, welche zu Griesheim aufgestellt wurde (Dingl. polyt. Journ. **176**, 34 und 164; **221**, 85). Auch diese Construction hatte keinen Erfolg und wurde zehn Jahre später von der Firma Faure u. Keßler zu Clermont-Ferrand durch eine neue Construction ersetzt, welche ebenfalls nach Maßgabe weiterer Erfahrungen viele Veränderungen erlitten hat. Die früheren, jetzt nicht mehr gebauten Formen des Apparates sind in der 1. Aufl. dieses Werkes, S. 503 bis 513 mit vielen Abbildungen beschrieben worden. Wir werden hier nur die gegenwärtige Form des Apparates mit Hilfe der mir von den Herren F. Des-





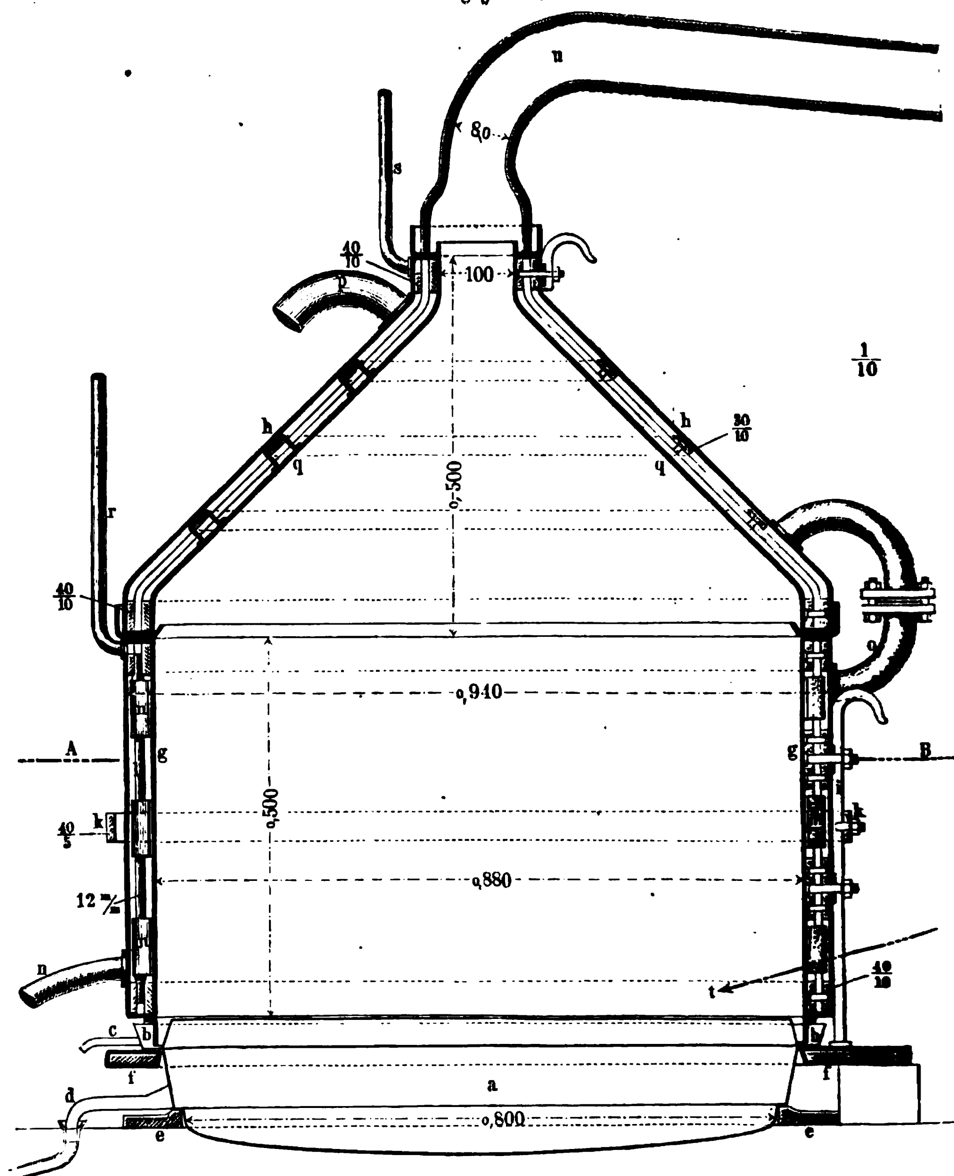
utis, Lemaire u. Co. in Paris freundlichst gegebenen Zeichnungen be-
eiben.



ig. 335 giebt eine allgemeine Skizze des Apparates im Maßstabe von
a ist die Platinschale mit der später genau zu beschreibenden Bleiglocke b.

Die sich an den Seitenwänden und der Decke der Glocke verdichtende schwache Säure läuft durch das Rohr *c* ab. Die nicht verdichteten Dämpfe gehen durch

Fig. 337.



das Rohr *d* ab, welches sich herabbiegt und in den Condensator *e* eintaucht. Die hier gebildete Säure passirt das Aräometer *f* und läuft durch *g* ab, zugleich mit

der aus *c* kommenden. Das Kühlwasser für die Glocke tritt bei *h* ein, dasjenige für den Deckel bei *i*. Die starke Säure läuft bei *k* in den Kühler *l*, welcher unten beschrieben werden wird, und von hier durch *m* in Transportballons 2c.

Die Flamme aus der Feuerung *n* streicht entweder unter eine zweite oder selbst eine dritte Platinschale, die so viel höher als die erste Schale gestellt sind, daß die Säure von einer in die andere laufen kann, oder aber sie geht direct unter eine Reihe von Bleipfannen, in denen Kammersäure von 50 auf 60°

Fig. 338.

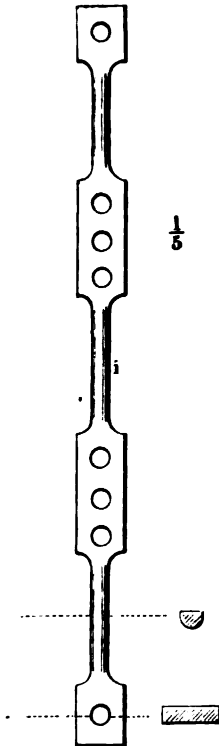
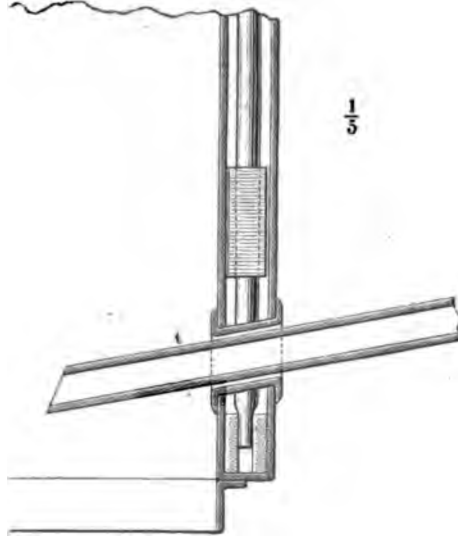


Fig. 339.



concentrirt wird, um mit dieser Stärke zur Speisung der Platinschalen verwendet zu werden.

Fig. 336 (a. S. 649) giebt Einzelheiten des Condensationsapparates für die schwache Säure, welche auch ohne Erläuterung verständlich sind.

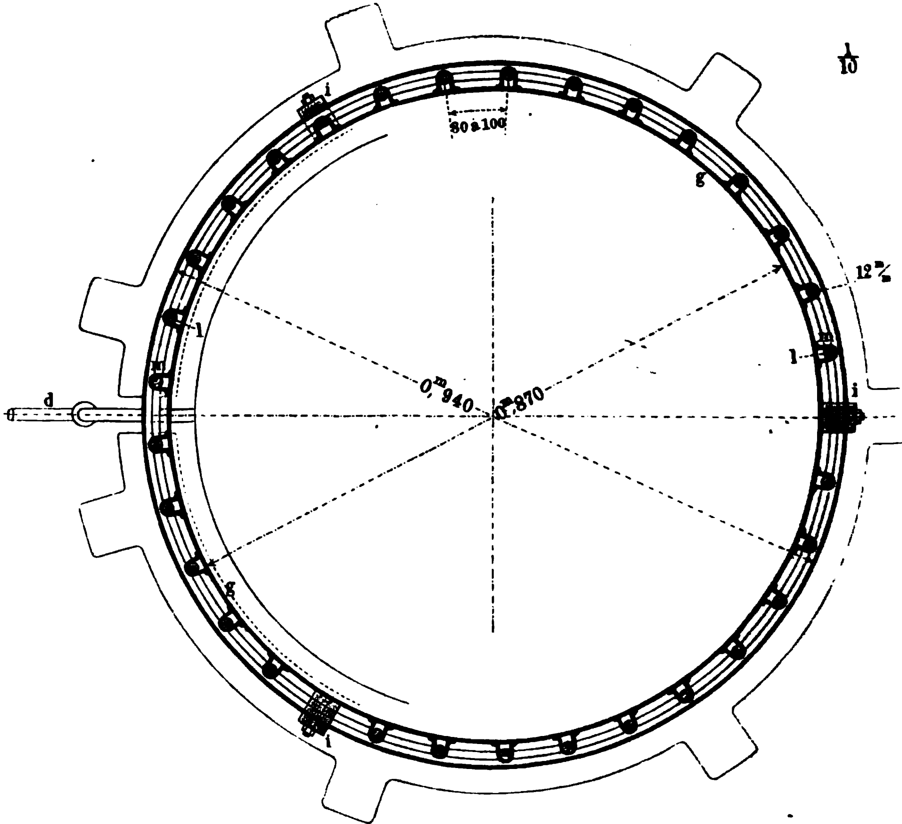
Fig. 337 giebt eine Detailzeichnung der Schale und Glocke im Maßstabe von $^1/_{10}$. *a* ist die Platinschale, deren Größe der beabsichtigten Leistung entsprechen muß. Um die Arbeit längere Zeit auszuhalten, darf sie nicht zu dünn sein; man muß auf in je 24 Stunden zu producirende 1000 kg 94 procentiger Säure 2,9 bis 3 kg Platin rechnen. So wiegt z. B. eine Schale, welche in 24 Stunden 5 Tons starke Säure zu liefern im Stande ist, 14,5 bis 15 kg, und hat einen Durchmesser von 0,88 m; für ein Ausbringen von 7 Tons Säure wiegt sie 20 bis 20,5 kg und ist 1,06 m im Durchmesser; für 1500 kg Säure 6,5 kg Platingewicht und 0,60 m Durchmesser.

Wir bemerken, daß der Rand der Schale so geformt ist, daß er einen Wasserverschluß *bb* bildet, mit Auslaßrohr *c* für die an den Wänden der Bleiglocke *gg* sich verdichtende dünne Säure; dieser Rand wird durch den Eisenring *f* gehalten.

Ferner das Auslaßrohr *d* für die starke Säure und den gußeisernen Tragering *e* für den unteren Theil der Schale.

Die Schale ist bedeckt von einer Bleiglocke, bestehend aus dem doppelwandigen Cylinder *gg* und dem doppelwandigen kegelförmigen Dache *hh*. Der cylindrische Theil wird außen von drei eisernen Trägern *ii* (vergl. auch Fig. 335 u. 341) gestützt, deren Einzelheiten in Fig. 338 (a. v. S.) gegeben sind, mit Hilfe des

Fig. 340.

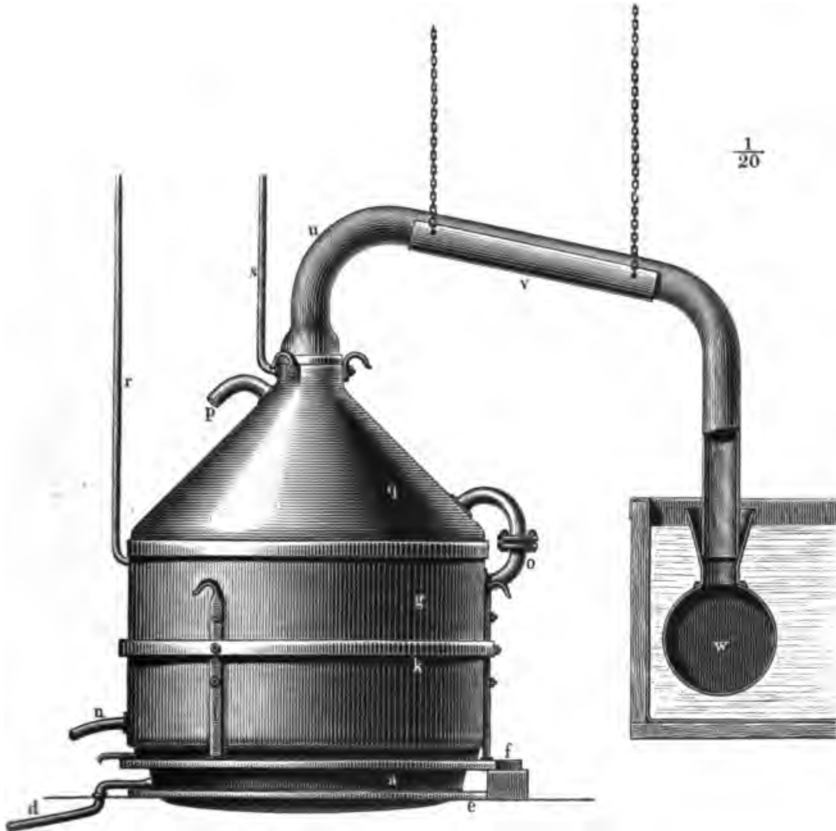


eisernen Ringes *kk* (40 × 5 mm). Die Stücke *ii* enden oben in Haken, um die Glocke *gg* mittelst einer Kette aufhängen zu können.

Der Durchmesser des cylindrischen Theiles ist 0,870 m inwendig und 0,940 m auswendig. Die innere Glocke hat eine Bleistärke von 5 mm, die äußere 3 mm. Eisenstangen *ll* von 12 mm Dicke, gehalten durch Bänder *mm*, bilden ein Skelett zur Absteifung des inneren Cylinders; sie sind 75 bis 100 mm von einander entfernt. Das Rohr *n* dient zur Einführung von kaltem Wasser im Boden des ringförmigen Zwischenraumes zwischen den beiden Bleicylindern: Rohr *o* führt das schon etwas warme Wasser in den ringförmigen Raum des

kegelförmigen Daches qq, und Rohr p ist der Auslaß für das heiße Wasser aus dem letzteren. Rohr r dient zum Entweichen der Luft aus dem Kühlwasser während seines Verweilens in gg, und Rohr s für denselben Zweck in dem Dache qq. Der Pfeil t zeigt die Stelle, wo die 60grädige Säure einläuft; Fig. 339 (a. S. 651) giebt das Detail davon.

Fig. 341.

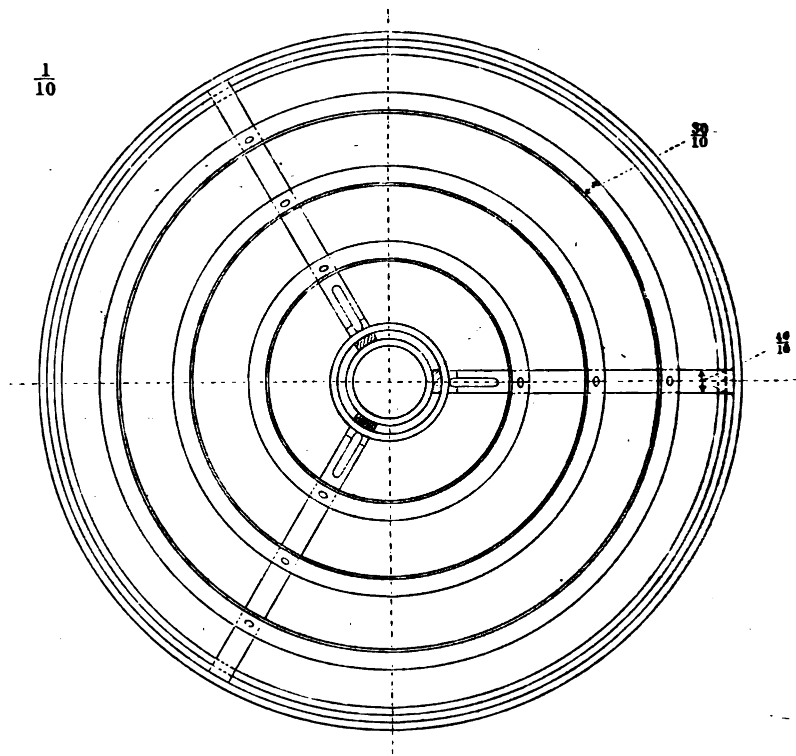


Die nicht verdichteten Dämpfe werden durch das Rohr a weggenommen, welches an dem Dache mittelst der Rinne v (Fig. 341) aufgehängt ist; es taucht in den Kühler w, wo sich die schwächste Säure condensirt.

Fig. 340 giebt einen Horizontalschnitt nach der Linie AB in Fig. 337, Fig. 341 einen Aufriß, Fig. 342 (a. f. S.) zeigt das Eisengerüst des conischen Daches qq. Die Buchstaben haben alle dieselbe Bedeutung wie in Fig. 335. Endlich giebt Fig. 343 (a. S. 655) eine perspectivische Ansicht von zwei Faure und Keßler'schen Blasen eines allerdings älteren Modells, welche aber doch eine Idee von der allgemeinen Anordnung giebt.

Der von Faure u. Keßler angewandte Kühler besteht aus einem Bleigefäße *A*, Fig. 344 (a. S. 656), welches unten auf einem ringförmigen Bleicylinder *B* steht, dessen Basis *b* etwas erweitert ist, so daß er besser aufruhen kann. Um die Mitte der Höhe ist ein Boden *c* eingelöthet, welcher den oberen Cylinder *A* nach unten abschließt, während der Hohlraum von *A* doch immer noch mit dem ringförmigen Hohlraume von *B* in Communication bleibt; der ganze Hohlraum von *A* und *B* ist mit Säure gefüllt. Auf dem Boden *c* ruht die flache Bleischale *D*, und in deren Mitte steht eine Porcellanschale *d*, welche die fast siedende Säure durch

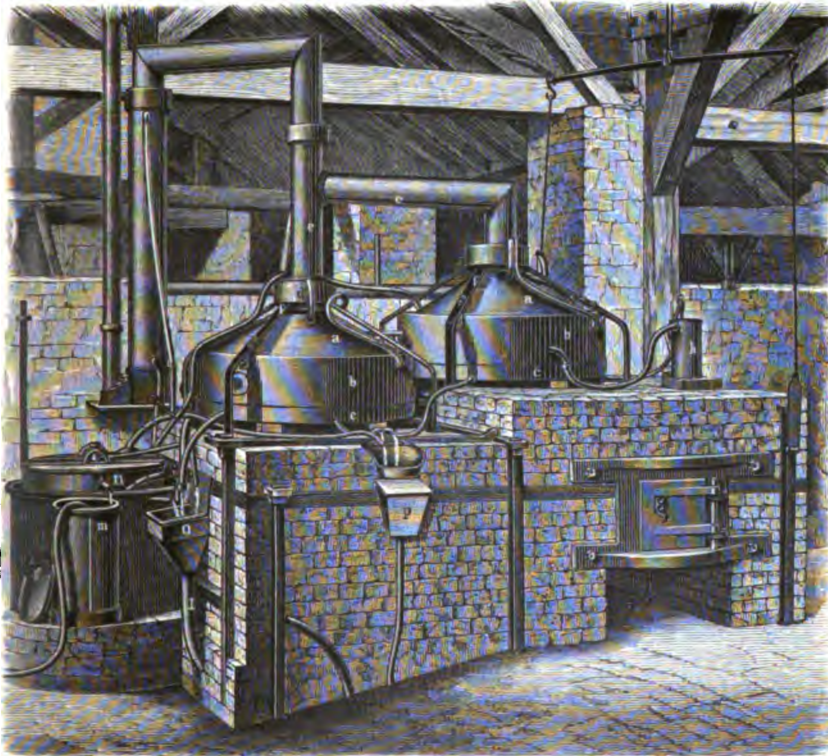
Fig. 342.



das Platinrohr *kt* empfängt, so daß die heiße Säure sogleich in abgekühlte Säure ausläuft, und auch nicht an der Berührungsstelle das Blei zerfressen kann. In dem Cylinder *A* befinden sich ferner fünf Schlangenrohre *ss*, welche unter einander verbunden sind und fortwährend von einem schnellen Strome kalten Wassers durchflossen werden, welcher an einer in der Figur nicht sichtbaren Stelle eintritt, während das heiße Wasser bei *f* austritt. Der ganze Kühler steht in einem cylindrischen Gefäße *H*, in das ebenfalls ein Strom kalten Wassers fortwährend durch *V* eintritt; das Wasser erfüllt somit auch den unteren Raum und den Innenraum des Ringgefäßes *B*; um darin besser circuliren zu können, sind

die Oeffnungen $x x$ in dem mit Säure gefüllten Ringmantel ausgespart. Da die durch die Röhre t eintretende Säure viel heißer als diejenige ist, in welche sie sich ergießt, so steigt sie nach oben, kommt in Berührung mit den Schlangenröhren $s s$ und kühlt sich theilweise ab. Nach einiger Abkühlung fließt sie wieder an den Wänden herab, gelangt in den Ringmantel von B und wird daselbst, wo sie sich in sehr dünner Schicht befindet, von dem kalten Wasser noch mehr abgekühlt. Schließlich steigt sie wieder in dem Rohre g auf, um sich daselbst in die Ballons zu ergießen. Da der Durchmesser des Gefäßes ziemlich groß (1 m)

Fig. 343.



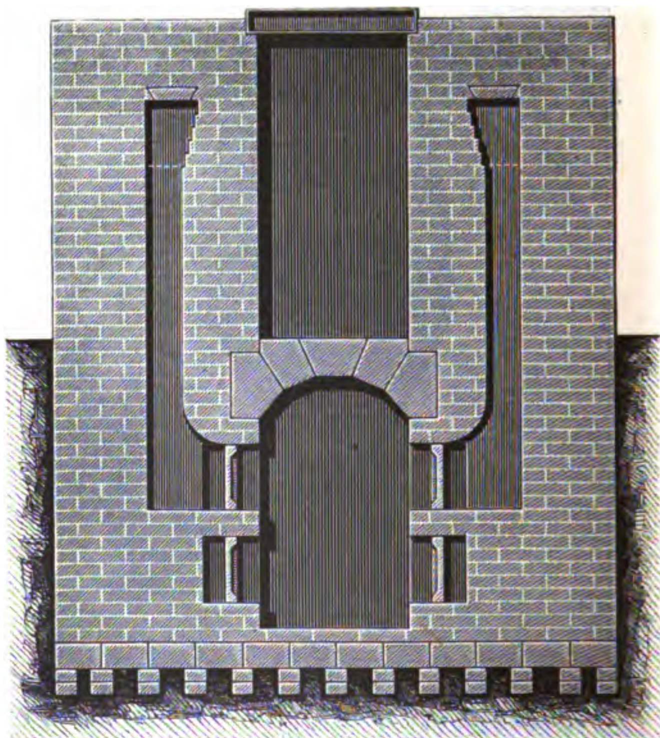
ist, so geht der Säurestrom nur langsam vorwärts, so daß Zeit zur Abkühlung bleibt. Mit einem Kühler von 1 m Durchmesser und 1 m Höhe kann man die Füllung von 100 Säureballons täglich abkühlen.

Dieser Kühlapparat ist sehr sinnreich, aber etwas complicirt und nur von einem ausgezeichneten Bleilöther herzustellen. Wenn er nicht unausgesetzt mit kaltem Wasser versehen wird, muß er bald zu Grunde gehen.

Das Hauptprincip des Faure und Keßler'schen Apparates ist folgendes. Die heiß aus den Bleipfannen kommende Säure wird continuirlich in die Platinschale, oder die erste Schale einer Batterie von zwei oder drei derselben einlaufen

meidlich, wenn man Säure von 97 bis 98 Proc. in regelmäßiger, fortdauernder Arbeit erhalten will. Man kann den Grund hiervon leicht einsehen; bei der dünnen Säureschicht, wie sie jetzt allgemein angewendet wird, muß jedes Herabgehen der Feuerhitze sofort die Concentration beeinflussen. Unter der Annahme, daß die Speisungssäure immer von gleichförmiger Stärke ist, was ja für continuirliche Arbeit ohnehin Bedingung ist, muß nothwendiger Weise die Stärke der abfließenden Säure sich nach dem angewendeten Hitzegrade richten, und muß daher die Hitze so gleichförmig wie möglich sein. Gewöhnliche Rostfeuerungen er-

Fig. 331.

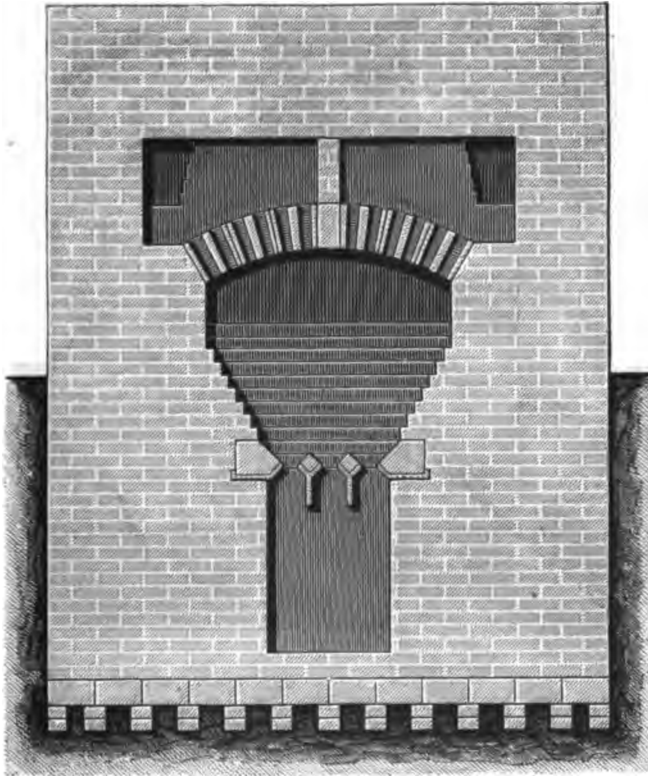


füllen diese Bedingung nicht; dagegen könnte dies bei wirklich brauchbaren mechanischen Feuerungen der Fall sein. Ob solche wirklich für Platinblasen schon angewendet worden sind, weiß ich nicht. Ein anderes Mittel zur Erreichung desselben Zieles wird durch gute Gasgeneratoren gegeben. In der That sind in einer ganzen Reihe von Fabriken die Platinblasen mit den Generatoren von Director G. Liegel in Stralsund versehen worden, welche sich für den vorliegenden Zweck vorzüglich zu eignen scheinen. Das Resultat vieljähriger Erfahrungen ist dies, daß man auf keinem anderen Wege mit solcher Sicherheit höchst concentrirte Säure in ganz regelmäßiger Arbeit erhält. Fig. 329 bis 334

zeigen die Anwendung des Liegelgenerators auf Schwefelsäureplatinblasen; aber selbstredend muß für jeden Specialfall die Construction entsprechend abgeändert werden.

Man wird dabei bemerken, daß die Flamme zuerst die schwächste Pfanne bestreicht, was selbst bei Combination mehrerer Platinkessel räthlich ist, weil die

Fig. 333.

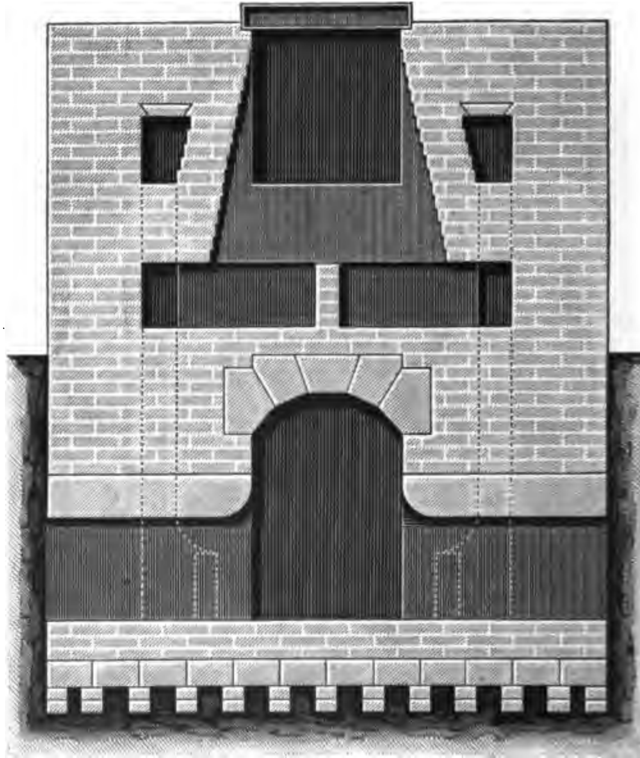


Temperatur hier noch nicht so hoch und die Säure noch nicht so concentrirt ist, daß das Metall selbst unter der Einwirkung der Stichflamme viel leiden könnte, während bei directer Einwirkung der Stichflamme auf die mit concentrirtester und heißester Säure gefüllte starke Pfanne oder Kessel der Angriff auf das Platin sehr stark ist (vergl. S. 636); auch tritt bei zu hohen Hitzegraden eine Dissociation von H_2SO_4 in H_2O und SO_3 ein, und kann man also durch Uebertreibung der Hitze die Concentration geradezu schädigen (vergl. weiter unten bei Gußeisen).

Concentration in Platinschalen mit Bleihut (Faure und Keßler's System).

Die ersten nach dem Principe gebauten Blasen, eine Platinschale für den Boden, als den allein mit heißer concentrirter Säure in Berührung kommenden

Fig. 334.



Theil, mit einem mit Wasser gekühlten Bleihute zu combiniren, wurden von Harrison Blair u. Co. in Bolton und A. Smith in Dublin schon vor 1860 angewendet, aber wieder aufgegeben. Im Jahre 1863 schlug Keßler seine erste Blase vor, welche zu Griesheim aufgestellt wurde (Dingl. polyt. Journ. **176**, 34 und 164; **221**, 85). Auch diese Construction hatte keinen Erfolg und wurde zehn Jahre später von der Firma Faure u. Keßler zu Clermont-Ferrand durch eine neue Construction ersetzt, welche ebenfalls nach Maßgabe weiterer Erfahrungen viele Veränderungen erlitten hat. Die früheren, jetzt nicht mehr gebauten Formen des Apparates sind in der 1. Aufl. dieses Werkes, S. 503 bis 513 mit vielen Abbildungen beschrieben worden. Wir werden hier nur die gegenwärtige Form des Apparates mit Hilfe der mir von den Herren F. Des-

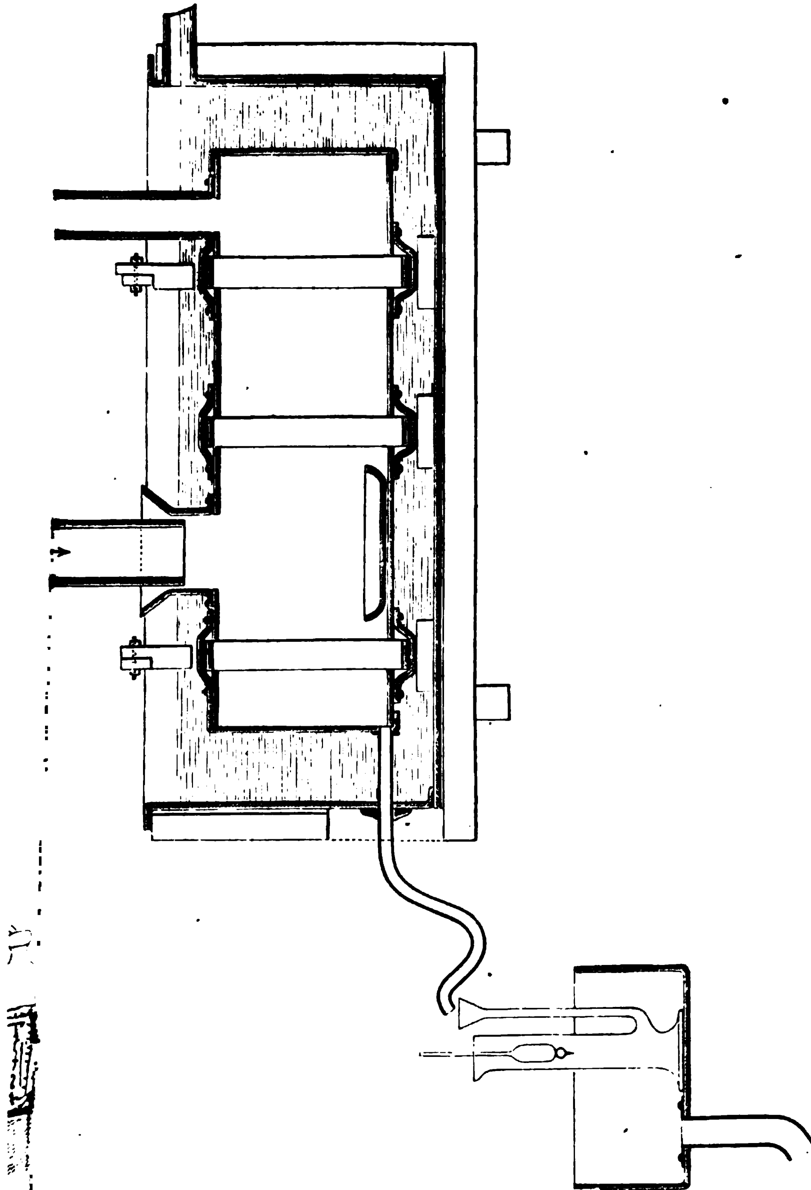








Lemaire u. Co. in Paris freundlichst gegebenen Zeichnungen be-



335 giebt eine allgemeine Skizze des Apparates im Maßstabe von
ist die Platinschale mit der später genau zu beschreibenden Bleiglocke *b*.

wurde durch Erhitzen von Natriumpyrosulfat in einer irdenen Retorte dargestellt, welche inwendig mit einem mit sich selbst verlötheten Platinfutter versehen war. Dieses wog 5 kg und hatte nach Darstellung von 100 kg rauchendem Vitriolöl 100 g, also 1 kg pro Tonne Vitriolöl verloren. Das Platin konnte in dem rückständigen Natriumsulfat in wasserlöslicher Form nachgewiesen werden. Scheurer-Kestner constatirt ferner, daß man in den neueren Platinapparaten für Darstellung gewöhnlichen Vitriolöles, sowohl in denen von Faure und Keßler, als denen von Desmoutis u. Co., nur ein Viertel von der Menge Platin verliere, wie bei den früheren Apparaten, nämlich nur 0,10 bis 0,15 g pro Tonne für gewöhnliche 66grädige Säure und 1 g bis 1,5 g für extra concentrirte Säure von 98 bis 99 Proc. Er schreibt dies erstens dem bedeutend erniedrigten Siedepunkte, in Folge der niedrigen Säureschicht, und zweitens dem bedeutend verringerten Platingewichte zu; namentlich bei den Faure-Keßler'schen Apparaten ist eine viel geringere Platinoberfläche in Berührung mit der Säure als früher (?).

In einer späteren Mittheilung (Compt. rend. **90**, 59) zeigt Scheurer-Kestner, in Berichtigung seiner früheren Angaben, daß Platin nur dann in merklicher Weise von Schwefelsäure angegriffen wird, wenn diese salpetrige Säure enthält. Doch genügen schon außerordentlich geringe Mengen der letzteren (0,01 Proc.), um die Wirkung einzuleiten, wobei sie als Sauerstoffüberträger von der Schwefelsäure auf das Platin wirkt. Daher kann selbst Kammersäure schon auf Platin wirken, wenn sie salpetrige Säure enthält, und dies kann selbst in Gegenwart von freier schwefliger Säure noch der Fall sein. Der Geruch nach schwefliger Säure oder die durch Anwesenheit von Selen verursachte rothe Farbe geben keine Bürgschaft für die gänzliche Abwesenheit von salpetriger Säure, die man in sehr kleinen Mengen nicht durch Eisenvitriol, sondern nur durch Diphenylamin nachweisen kann. Wenn die Schwefelsäure durch Kochen mit Ammoniumsulfat von Salpetrigsäure gereinigt worden ist, so hat sie keine Wirkung mehr auf Platin, selbst im Falle von rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3.

Bei Gebrüder Schnorf in Uetikon ist der Platinverlust im Faure- und Keßler-Apparat 0,75 g pro 1000 kg 66grädige Säure, aber bis 10 g bei der stärksten (98proc.) Säure.

In Knocke's Beschreibung der Fabriken in Oker (Dingl. polyt. Journ. **154**, 181; Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 147) wird angeführt, daß man daselbst früher die Platinblasen mit Steinkohlen gefeuert habe, aber dafür Holz eingeführt habe, weil sich der Kessel durch den Schwefelgehalt der Kohlen beschädigt zeigte. Sogar durch Bildung von Kohlenstoffplatin kann das Platin brüchig werden, und man darf jedenfalls das Brennmaterial nie in unmittelbare Berührung mit dem Kessel kommen lassen.

Wie schon aus früheren Beobachtungen hervorgeht, die aber erst durch die neuesten Arbeiten von W. C. Heraeus in Hanau fruchtbringend gemacht worden sind, widersteht das Gold der siedenden Schwefelsäure weit besser als Platin. Nach ihm drücken folgende Zahlen den relativen Gewichtsverlust aus, wenn man denselben bei chemisch reinem Platin = 100 setzt:

Technisch reines Platin	90
Legirung von 90 Platin + 10 Iridium . . .	58
Feingold	13

Das heißt: Feingold erleidet nur ein Siebentel des Gewichtsverlustes von technisch reinem Platin. Unter denselben Umständen, wo 1 kg Platin, im damaligen Tageswerthe von 1800 Mk., aufgelöst wird, verschwinden 144 g Gold, im Werthe von nur 400 Mk. Da reines Gold doch zu theuer für Anfertigung von ganzen Blasen ist, so stellt Heraeus in seiner Fabrik ein mit einer fest anhaftenden Goldschicht bedecktes Platinblech in folgender Weise her. Ein Barren Platin wird zur Weißgluth, über den Schmelzpunkt des Goldes, erhitzt. Dann wird eine gewisse Menge geschmolzenes Gold, entsprechend der zu erzielenden Dicke der Schicht, darauf gegossen und der entstandene Doppelzain zu Blech ausgewalzt. Solche Bleche werden in folgenden Dicken dargestellt:

0,4 mm Platin	0,05 mm Gold
0,4 " "	0,1 " "
0,3 " "	0,2 " "

Sowohl unter dem Hammer wie auch im Feuer verhalten sich diese Doppelbleche, als wenn sie aus einem einzigen Metall beständen; sie lassen sich leicht mittelst Gold mit Platinblech zusammenlöthen und werden für die Böden von Schwefelsäureblasen angewendet, wobei man Sorge trägt, daß die Goldschicht nur an der Löthstelle schmilzt. Der naheliegende Gedanke, statt des Platins ein billigeres Metall mit einer Goldschicht zu überziehen, ist nicht ausführbar, weil in diesem Falle die geringste Verletzung der Goldschicht den Apparat nutzlos machen würde, da Reparaturen hier nicht möglich sind. Solche Böden aus mit Gold bedecktem Platin sind vor Allem wichtig für die Concentration der Schwefelsäure auf 97 bis 98 Proc., wobei ja das Platin unverhältnißmäßig stark leidet. Nach längeren Erfahrungen mit der Heraeuscomposition hat es sich gezeigt, daß das Goldfutter etwa $1/_7$ bis $1/_{10}$ der Abnutzung des Platins erfährt. Da, wo nur der Boden oder dieser und ein Theil der Seitenwände mit dem Goldüberzuge versehen sind, zeigt sich, daß die Decke von Platin immer noch merklich angegriffen wird; am stärksten ist, wohl wegen galvanischer Wirkung, der Angriff da, wo das Goldfutter aufhört. Man ist deshalb dazu übergegangen, das ganze Innere des Kessels mit Goldfutter zu versehen, welches ja für die nicht mit concentrirter Säure in Berührung stehenden Theile nur sehr dünn (etwa 0,025 mm) zu sein braucht. Man hat bemerkt, daß die geringe, von der Säure aufgelöste Menge Gold in dem Platinheber zur Abscheidung kommt.

Bei Beurtheilung des Vortheiles der Goldfütterung ist nicht zu übersehen, daß dieser nicht nur in dem viel geringeren Metallverluste, sondern noch weit mehr darin besteht, daß eine Erneuerung des Kessels, bei der doch ein großer Theil des Ankaufspreises verloren geht, viel seltener nöthig werden wird.

Die Mehrkosten der Platin-Goldapparate stellten sich im Frühjahr 1892 etwa wie folgt (Gold zu 3000 Mk., Platin zu 1200 Mk.):

System	Ungef. Gewicht in Gramm	Goldverbrauch		Mehrkosten bei Vergoldung	
		Boden allein Goldschicht 0,1 mm Gramm	Boden 1 mm Decke 0,025 mm vergoldet Gramm	Boden allein Mk.	Boden und Gewölbe Mk.
Faure und Keßler	11 000	1350	—	2430	—
Delplace (1500 mm lang, 450 mm breit)	17 000	2000	2400	3600	4320
Prentice (920 mm lang, 460 mm breit)	12 000	1400	1900	2520	3420

Den Mehrzinsen von circa 200 Mk. steht dann ein Minderverlust an Platin von mindestens 1 kg im Jahre entgegen, wozu der erhebliche Gewinn einer viel selteneren Totalerneuerung der Apparate kommen würde.

M. Neuerburg (Deutsch. Pat. Nr. 58511) will Schwefelsäureconcentrationsapparate aus Kupfer herstellen, welches, soweit es mit der Säure in Berührung steht, vergoldet ist. Wenn dies anginge, so hätte man ja vergoldetes Kupfer schon vor 100 Jahren und länger zu chemischen Apparaten angewendet. Aber die Erfahrung hat immer wieder gezeigt, daß eine Vergoldung (Verplatinirung u. s. w.) von unedlen Metallen durchaus nicht den beabsichtigten Zweck erreichen läßt. Solche Metallüberzüge oder Plattirungen sind immer mehr oder weniger porös und versagen nach kurzer Zeit den Dienst. Heraeus (s. oben) verwendet ja eben deshalb selbst zum Ueberzuge von Platin keine „Vergoldung", sondern ein massives, mit dem Platin durch Aufschmelzen verbundenes Goldblech. Ein ähnliches Verfahren läßt sich für Kupfer und andere unedle Metalle nicht anwenden, weil bei der geringsten Beschädigung oder Abnutzung des dünnen Goldbleches der ganze Apparat verloren ist; Reparaturen sind nicht möglich.

Absätze in den Platinblasen.

Die in der Kammersäure vorhandenen Eisensalze scheiden sich bei der Concentration auf 66° B. (84° D.) als Ferrisulfat aus, welches, da es in der concentrirten Säure unlöslich ist, sich als weißer Niederschlag theils in Krusten an die Gefäße ansetzt, theils in feinen, glänzenden Flocken in der concentrirten Säure suspendirt bleibt; der Niederschlag enthält außerdem nur noch eine geringe Menge Blei. Wenn derselbe in auffallender Weise auftritt, so kann er zu Stillständen im Betriebe Veranlassung geben, sowie auch der Verkäuflichkeit schaden. Namentlich dann tritt dies ein, wenn man Säure aus dem Gloverthurme zur Concentration anwendet. Um dem abzuhelfen, hat Gerstenhöfer eine große Porcellanschale an Platindrähten in den Kessel gehängt, welche vollständig in die Säure eintaucht, und in der sich in Folge der kochenden Bewegung alle Krusten rc. ansammeln. Man braucht also nur von Zeit zu Zeit die Schale herauszunehmen und auszuleeren, was in sehr kurzer Zeit geschehen kann (Bode, Beiträge zur

Theorie und Praxis ꝛc. [1872], S. 50, 51). Diese Einrichtung scheint nicht häufig angewendet zu werden. Jedenfalls wird wohl nur unter ganz besonderen Umständen Gloverthurmsäure zur Fabrikation von „englischer Schwefelsäure“ angewendet; vielmehr concentrirt man die Speisungssäure für die Platinblasen aus Kammersäure, welche nicht durch den Thurm gegangen ist, mittelst Bleipfannen, welche durch besondere Feuerungen oder Dampfschlangen, oder am besten durch die verlorene Wärme der Röstgase oder der Blasenfeuerungen selbst geheizt werden, wie dies schon öfters angeführt worden ist. Auf irgend einem dieser Wege wird die Säure auf 60° B. (71° D.) gebracht, ohne in Berührung mit dem Flugstaube von den Kiesbrennern zu kommen, durch welche verhältnißmäßig viel Eisen hineinkommen würde.

Selbst in den mit Rohschwefel betriebenen Werken hat man die Gloverthurmsäure für die Platinblase nicht brauchbar gefunden, weil sie augenscheinlich aus dem Füllungsmateriale der Thürme zu viel Eisen (und Thonerde) aufnimmt.

Aber selbst wie es jetzt steht, also bei Anwendung von Säure, welche nur durch Unterfeuerung concentrirt ist, kann die Ausscheidung von Salzen in den Platinblasen nur sehr selten vermieden werden, wenn die Concentration über 92 Proc. H_2SO_4 hinausgeht. Wo man stärkere Säure macht, ist es unvermeidlich, die Platinblasen von Zeit zu Zeit zu reinigen, um die Bildung von Krusten zu vermeiden, welche die Blase rasch zerstören würden. Diese Reinigung wird bewirkt, indem man die Säure aus der Blase so gut wie möglich abläßt und die Salze mit heißem Wasser auflöst. Diese Arbeit muß je nach den Umständen in verschiedenen Zwischenräumen ausgeführt werden; während in einer Fabrik dies in wenigen Tagen immer wieder geschehen muß, können die Blasen in anderen Fabriken Wochen oder selbst Monate lang gehen. Hier hängt alles von der Sorgfalt bei der Klärung der Säure ab; vergl. S. 573.

Explosion eines Platinapparates beim Reinigen (von Eisensalzen). **Kuhlmann Sohn** (Monit. des Prod. Chim. 9, 274) berichtet, daß eine solche hervorgerufen wurde durch Einlassen von Wasser in einen noch etwas Säure enthaltenden Platinkessel, welches Wasser sich augenscheinlich nicht mit der Säure mischte, und darauf folgendes Erhitzen. Als beide Schichten sich plötzlich vereinigten, erfolgte die Explosion.

Der **Preis des Platins**, als Kessel geformt, betrug nach **Hasenclever** (Chem. Ind. 1892, S. 70) pro Kilogramm:

Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.
1869:	600	1877:	798	1885:	1040
1870:	600	1878:	825	1886:	1040
1871:	600	1879:	900	1887:	1040
1872:	600	1880:	880	1888:	1080
1873:	837	1881:	880	1889:	1107
1874:	837	1882:	890	1890:	1970
1875:	800	1883:	947	1891:	1650
1876:	800	1884:	1013	1892:	1250

Concentration in Eisen.

Der hohe Preis des Platins und die Zerbrechlichkeit des Glases, sowie der große Kohlenverbrauch bei Anwendung des letzteren hat viele Versuche zur Anwendung von Eisengefäßen für die Concentration der Schwefelsäure hervorgerufen, darauf gegründet, daß das Eisen, welches von verdünnter Säure bekanntlich schnell aufgelöst wird, der concentrirten Säure großen Widerstand entgegensetzt.

Die Annahme liegt nahe, daß emaillirtes Eisen sich für diesen Zweck am besten eignen würde. In der That hat Rober (Dingl. polyt. Journ. **61**, 397) emaillirte, gußeiserne Kessel vorgeschlagen und ein eigenes Email dafür angegeben; man soll 1 Thl. fein gepulverten gebrannten Alaun, 4 Thle. Mennige und 2 Thle. reine Kieselsäure zusammenschmelzen, die Schmelze in Wasser ablöschen, trocknen, pulvern, davon 15 Thle. mit 20 Thln. reiner Kieselsäure und 3 Thln. Zinnasche innig mengen, mit Terpentinöl abreiben, die Masse mit einem weichen Haarpinsel in den blanken, glatt ausgedrehten Kesseln auftragen und dies drei- bis viermal wiederholen, indem man immer den vorigen Anstrich trocknen läßt. Dann folgt das Einbrennen wie gewöhnlich. Auch das beste Email wird aber sicher der kochenden Schwefelsäure und der ungleichen Ausdehnung und Zusammenziehung von Eisen und Email bei den großen hier vorkommenden Temperaturdifferenzen nur kurze Zeit widerstehen, und Rober's Vorschlag hat auch wirklich keinen Erfolg gehabt.

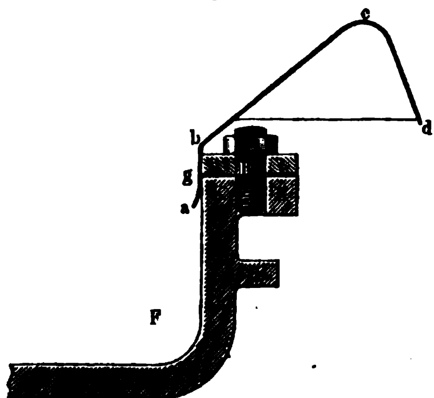
Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 15639) giebt an, daß beim Erhitzen eines Gemisches von pyroschwefelsaurem Alkali mit concentrirter Schwefelsäure in Eisengefäßen sich eine Kruste von Schwefeleisen bilde, welche das Eisen bei der Destillation schütze, so lange Pyrosulfat in dem Gefäße sei.

Fast in allen Fällen hat man nur reines Gußeisen zu Concentrationsgefäßen für Schwefelsäure angewendet. Seit einer Reihe von Jahren sind Gußeisengefäße in beständigem Gebrauch zur Concentration von Schwefelsäure auf die bedeutende zur Fabrikation von Nitroglycerin und Pyroxylin nöthige Stärke, 97 bis 98 Proc. H_2SO_4. Eine solche Stärke kann man in Glasretorten in fabrikmäßigem Maßstabe überhaupt gar nicht erreichen, und in Platingefäßen verursacht sie ungemein große Abnutzung. Außerdem machen die in den letzteren sich bildenden Absätze, besonders bei der Aufarbeitung der Nitrirsäure von früheren Operationen, einen unerträglichen Uebelstand aus. Daher liegt eine ganz besondere Veranlassung zur Anwendung von gußeisernen Gefäßen für diesen speciellen Fall, d. h. die Concentration der Abfallsäure von Nitrirungsoperationen, vor. Die Hauptbedingung hierbei, welche auch (obwohl zuweilen in ungenügendem Grade) in den früher erwähnten Patenten durchgeführt wird, ist die, daß man Gußeisen nicht unterhalb einer gewissen Concentration der Säure anwendet. Es scheint, daß diese untere Grenze unter gewöhnlichen Umständen bei 93 bis 94 Proc. H_2SO_4 liegt. Bis zu diesem Punkte muß man also die Säure entweder in Glas oder in Platin concentriren; aber von da ab kann man, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln, Gußeisen anwenden. An manchen

Orten giebt man etwas Natriumsulfat in die Säure, welche das Eisen schützen soll. Anderwärts verwendet man 3 m lange und 0,6 m tiefe Eisenpfannen mit Bleihut, in welchen die mindestens mit 93 Proc. ankommende Säure auf 240° erhitzt wird. An einem Ende der Pfanne bläst man einen (erhitzten?) Luftstrom ein; am anderen Ende entweichen die Säuredämpfe durch ein Bleirohr in einen Bleicondensator. In Folge des beständigen Luftwechsels kann man die Säure auf 98 Proc. bringen. Zuletzt zieht man die concentrirte Säure ab, läßt aber genug davon in der Pfanne, um bei Speisung mit gewöhnlicher (93 bis 94 proc.) Säure diese sofort auf 96 Proc. zu bringen. Das Eisen wird allerdings auch so angegriffen und es entstehen Absätze von wasserfreiem Ferrisulfat; auch findet man schwarze Theilchen (vermuthlich Graphit) in der Säure schwimmen. Doch wird man diese ohne besondere Mühe los, da sich stets genügend Bleisulfat an dem Bleihut bildet, welches herabfällt und die schwarzen Theilchen mit zu Boden reißt.

Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, p. 348) beschreibt ausführlich die nach ihm zuerst von Adams angewendete, dann auch in Thann durchgeführte Verbindung eines Platin- und eines Eisenkessels. Adams scheint eine ganz aus Platin bestehende Blase anzuwenden, in der die Säure auf 92,5 Proc. kommt, worauf sie in einer gußeisernen Blase auf 98 Proc. gebracht wird. Eine solche Eisenblase kostet 500 Mk. und dauert durchschnittlich vier Monate. In Thann wendete man eine Platinschale mit gekühlter Bleiglocke nach dem Systeme von Faure u. Keßler (S. 649 ff.) an, auf welche eine Gußeisenschale, ebenfalls mit einer solchen Bleiglocke bedeckt, folgt. Große Schwierigkeit bot allerdings die Construction der hydraulischen Verbindung, die in der in Fig. 346 gezeigten Art überwunden wurde. Die gußeiserne Schale *F* ruht mittelst des Flansches *L* auf dem Mauerwerk, so daß die ganze inwendig von Säure berührte Eisenfläche außen von der Flamme umgeben ist. Das Platinblech *a b c d* hat die gewöhnliche Form des Keßler'schen hydraulischen Verschlusses, aber es ist daran noch ein Platinring *g h* angelöthet, der zwischen dem Flansch *K* des Eisenkessels und dem Eisenringe *i i* eingeklemmt ist. Die Fuge wird durch einen Kitt aus Asbest oder Gyps oder Pfeifenthon gedichtet und durch Schraubenbolzen gesichert. Der Theil *a g* des Platinbleches dient als Schutzrinne, um die von oben herabfallenden Tropfen von schwacher Säure daran zu hindern, das Eisen anzugreifen. Die erste so eingerichtete Eisenpfanne concentrirte 141 Tons Säure auf 92 bis 96 Proc. und gab dabei 10 g Eisen an je 100 kg Säure ab. Die vier nächsten Pfannen lieferten 496 Tons Säure von 96 Proc.

Fig. 346.



und gaben auf je 100 kg der Säure 12,7 g Eisen ab, während die vorhergehende Platinschale in dieser Zeit nur 30 g im Ganzen verloren hatte. Eine Gußeisenschale, die 5 Tons Säure in 24 Stunden liefert, wiegt 250 kg. Die Praxis zeigte, daß solche Schalen sich zur Erzeugung von Säure unter 94 Proc. nicht eignen; auch bei 94 Proc. ist die Säure noch sehr durch Eisensulfat getrübt, von 95 Proc. ab verschwindet dieser Nachtheil, und läßt sich Eisen sehr gut anwenden, aber über 95 Proc. wird der Bleihut trotz der Kühlung stets angegriffen, weshalb Scheurer-Késtner zu seiner unten erwähnten neuen Construction kam.

In verschiedenen Dynamitfabriken verwendet man oblonge Pfannen mit abgerundeten Ecken von 2 m Länge, 1 m Breite und 0,3 m Tiefe, am Oberrande mit einem Falz versehen, in welchen eine niedrige umgekehrte Pfanne paßt, welche mit drei Stutzen (einen zum Speisen, zwei für die Dämpfe) versehen ist. Die Fugen werden mit einem Kitt aus Asbest und Wasserglas verkittet. Nahe am Boden ist ein Ablaßrohr für die starke Säure. Die Pfannen sind ganz und gar, auch über dem Deckel, vom Feuer umspült. Zwei solche Pfannen, terrassenförmig zusammen arbeitend, im Gewicht von etwa 7000 kg einschließlich der Verbindungen, sollen täglich 4000 kg 98 proc. Säure aus Säure von 60° B. (71° D.) machen, mit einem Aufwande von 25 bis 27 Proc. Kohlen. Von größter Wichtigkeit ist der eben erwähnte Schutz des Deckels durch Erwärmung von oben, wozu ein verhältnißmäßig kleiner Feuerzug genügt; ohne diese hält ein Deckel von 50 mm Stärke nur wenige Wochen, wobei natürlich die Säure sehr stark verunreinigt wird.

Fig. 347.



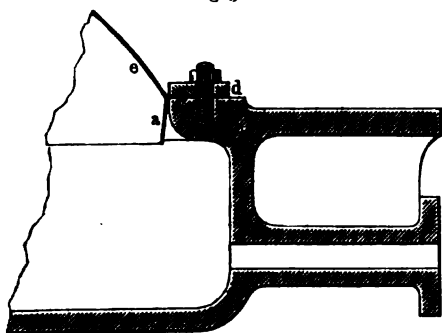
Nebenstehender Apparat dient nach meiner Beobachtung in Amerika zur Concentration der aus der Petroleum-Reinigungssäure regenerirten Säure. Man verdünnt die Reinigungssäure mit Wasser, worauf der meiste Theer sich abscheidet und abgeschöpft werden kann. Die dünne Säure wird zunächst in Bleipfannen concentrirt, zuerst mit Unterfeuer, dann mit Oberfeuer, angeblich bis sie 64° nach dem amerikanischen Aräometer (= 79° D.) erreicht [?]. Die letzte Concentration erfolgt in Gußeisenpfannen mit Bleihüten. Die Pfannen, von denen je zwei terrassenförmig zusammen arbeiten, sind 0,6 × 1,2 m im Grundriß und 0,15 m tief. Der Rand ist als Rinne geformt und mit Blei gefüttert; in diesen hydraulischen Verschluß taucht ein dachförmiger, doppelwandiger Bleihut, durch welchen, wie bei Faure und Keßler's Apparat, Wasser beständig fließt. Alle Verbindungen sind mit Asbestkitt gemacht. Das Princip dieses Apparates ist in der Skizze Fig. 347 gezeigt.

In einigen Dynamitfabriken soll sogar eine nur auf 60° B. (71° D.) concentrirte Säure sofort weiter in Eisen concentrirt werden. Die Besorgniß liegt nahe, daß man auf diesem Wege eine sehr unreine, eisenhaltige Säure bekommen und daß eine sehr häufige Erneuerung der Gefäße nöthig sein wird, so daß der

Vortheil dieses Systems denn doch sehr zweifelhaft erscheint, um so mehr, als der Kohlenverbrauch weit höher als bei Platingefäßen ist (s. oben). Dieser Umstand dürfte überhaupt bei jeder Art der Concentration in Gußeisen eintreten.

F. Benker in Clichy bei Paris richtet eine Concentration von Schwefelsäure ganz in Gußeisen ein, wie sie seit 20 Jahren in den Affinerieanstalten eines der größten Bankhäuser zur Fabrikation von 66 gräd. Säure aus solcher von 61 bis 62° B. (73 bis 75° D.) angewendet werden soll. Dazu dienen Gußeisenkessel von 250 Liter Inhalt, augenscheinlich aus einer ganz besonderen Mischung, da die immer von derselben Firma gelieferten Kessel im Durchschnitt 13 Monate halten. Uebrigens besteht der Abzugshelm für die Säuredämpfe und der Heber für die starke Säure aus Platin. Benker hat eine Einrichtung gemacht, die (augenscheinlich zum Vortheil der Sache) nicht ganz so weit wie dort geht, indem nämlich die Concentration der Säure bis 63° B. (77,5° D.) nicht in Eisen, sondern in terrassenförmig auf einem Sandbade aufgestellten Porcellan- oder Steingutschalen vorgenommen wird (vergl. Négrier's System, S. 628). Dieser Theil des Apparates ist vollständig von Volvicsteinen eingeschlossen und nie der Abkühlung ausgesetzt, so daß die Schalen, da eben die Säure hier nur auf 63° B. kommt, wenig oder gar keinen Bruch erleiden. Ein ganz ähnlicher, nur etwas vergrößerter Raum wird angewendet, um Abgangssäuren von der Fabrikation von Nitrocellulose u. s. w. zu denitriren; nur ist dann zwischen dem Denitrirapparate und dem Condensationsapparate für Salpetersäure ein weiterer Apparat eingeschaltet, in dem die Nitrirsäure durch anderweitig abgehende Wasserdämpfe soweit abgeschwächt wird, daß in den Schalen die Denitrirung durch Hitze allein stattfinden kann; man erhält hier Salpetersäure von 40°, die man im gleichen Apparate durch ein zweites Durchpassiren auf 45 bis 48° bringen kann. Die weitere Concentration der auf 63° B. gebrachten Säure bis 66° B. findet dann in dem oben erwähnten Gußeisenkessel statt, dessen Obertheil vor dem Angriffe der Säuredämpfe durch eine specielle Einrichtung geschützt ist; die hier abgehende Wärme genügt aber nur zur Denitrirung, nicht zur Concentration von Kammersäure, die durch besondere Feuerung geschehen muß.

Fig. 348.



Sämmtlichen bisher bemerkten Uebelständen will Scheurer-Kestner durch eine eigenthümliche Combination einer gußeisernen Schale mit einem Platinhelme abhelfen (Deutsch. Pat. Nr. 61331; vergl. auch Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 320). Wie schon früher erwähnt (S. 613 und 668), eignet sich Gußeisen nicht gut für Concentrationen unter 95 Proc.; darüber aber tritt wieder der Uebelstand ein, daß die wassergekühlten Bleihelme nicht mehr Stand halten. Scheurer-Kestner wendet nun die in Fig. 348 gezeigte Construction an, bei

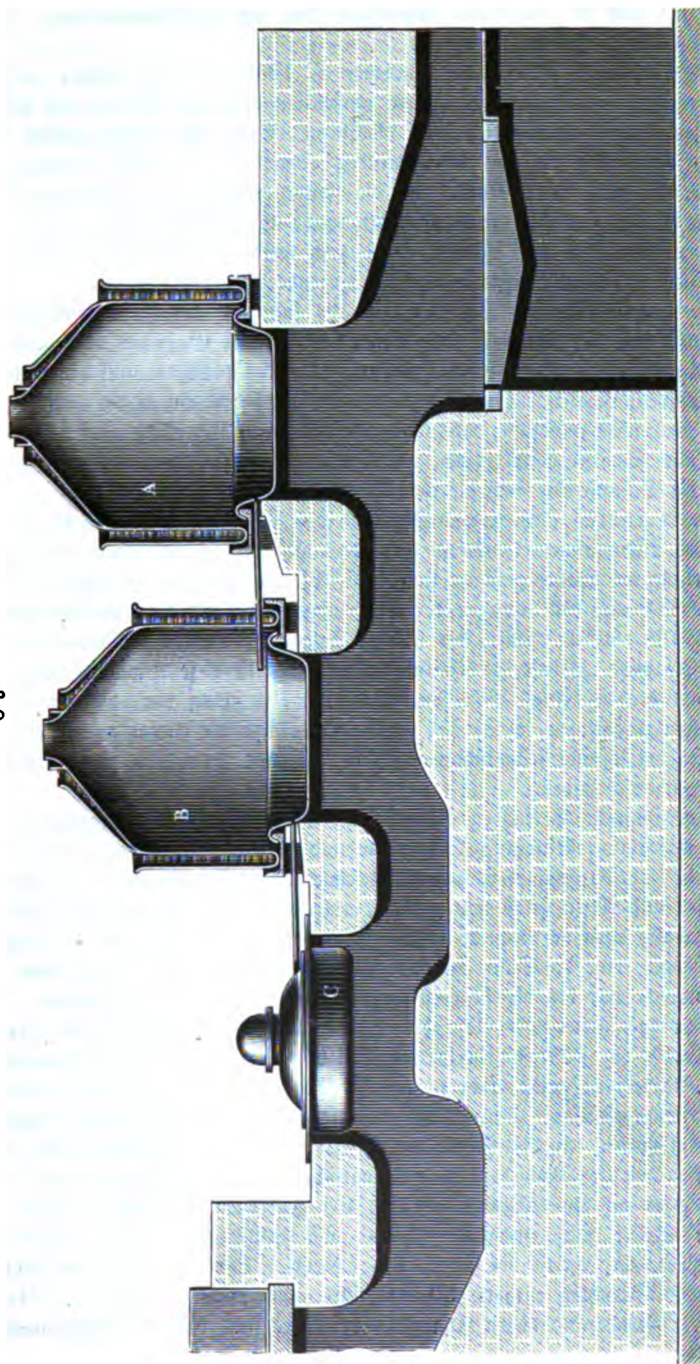
der genau in derselben Art, wie oben Fig. 346, S. 667 gezeigt, eine gußeiserne Schale mit einem Platinbleche so verbunden ist, daß der obere Theil der Eisenschale durch eine Platintraufe *a* vor dem Angriffe durch herabtropfende schwache Säure geschützt ist, während ein rechtwinkelig angelötheter Platinring *b*, der zwischen dem Kesselflansch *c* und dem Eisenring *d* eingeklemmt ist, eine gute Dichtung giebt. Das Platin setzt sich aber in diesem Falle oben, bei *e*, in einen wirklichen, wie bei den gewöhnlichen Platinblasen construirten Helm fort. Die Eisenpfanne wurde anfangs mit Zwischenwänden behufs Circulation der Säure gegossen, um der bei den Platinpfannen dadurch erreichten Vortheile einer Ersparniß an Kohlen und vermehrten Production an Säure (vergl. S. 640) theilhaft zu werden; dies mußte aber aufgegeben werden, da die Zwischenwände, namentlich deren obere, von den Dämpfen bespülte Theile zu schnell zerstört wurden. Die Eisenpfanne muß in allen ihren Theilen vom Feuer bespült werden (vergl. Fig. 349). Um Säure bis zur höchsten Concentration (nach Scheurer-Kestner 97,5 Proc.) zu bringen, nimmt man am besten zwei Faure-Keßler'sche Platinpfannen mit Bleihelm, gefolgt von einer der eben beschriebenen Eisenpfannen mit Platinhelm; das Feuer geht in derselben Richtung wie die Säure, also erst unter die obere Platinschale *A*, geht dann unter die untere Platinschale *B*, zuletzt unter die Eisenschale *C*, wie es Fig. 349 zeigt.

Die Eisenschale wiegt 230 kg; das Platingewicht für den Helm ist 8 bis 8,5 kg; dazu eine oder zwei Platinschalen à 9 kg und Verbindungsröhren 2 kg, während man das Platin der letzten Concentrationsschale (28 kg) durch Eisen ersetzt, also diesen Betrag fast ganz erspart.

Näheres im Patent (auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 213). Nach Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 70) beträgt das Platingewicht für einen Apparat, der in 24 Stunden 4500 kg Säure von 95 Proc. liefert, 18,8 kg; das Gußeisen wiegt 250 kg. Der Platinverbrauch ist unter 0,15 g pro Ton concentrirter Säure. Wenn man die Säure unter 95 bis 96 Proc. hält, so greift sie das Gußeisen stark an und wird trübe.

Im 28. Report on Alkali etc. Works, p. 55 erwähnt der englische Sodainspector ein Verfahren von Graham, bei dem die Concentration in gußeisernen Schalen in continuirlicher Weise vorgenommen wird (anscheinend ähnlich wie bei Régrier, S. 628). Es zeigte sich dabei, daß heiße Schwefelsäure in dünnen Schichten bei der Berührung mit gußeisernen Oberflächen in der Nähe der höchsten Concentration starke Neigung zur Dissociation (in SO_3 und H_2O) und Verflüchtigung hat, so daß bei einem gewissen Punkte die Säure um so weniger H_2SO_4 zeigt, je länger und intensiver sie erhitzt worden ist. Diese Dissociation hängt aber jedenfalls nicht mit der Dünnheit der Schicht, sondern mit der Berührung mit dem, im Verhältniß zu den dünnen Platinblasen sehr hoch erhitztem Eisen zusammen. Wenn einmal die Dissociation in SO_3 und H_2O eingetreten ist, so ist die Wiedervereinigung dieser Körper zu H_2SO_4 nicht ganz leicht irgend vollständig zu erreichen, außer durch längere und innige Berührung. [Aus dieser, übrigens nicht neuen Beobachtung ergiebt sich, warum es vortheilhaft ist, bei stufenweise angeordneten Apparaten die Flamme nicht im Gegenstrome zur Säure, sondern in derselben Richtung gehen

Fig. 349.



zu lassen, trotz der scheinbar rationellen Art der Flammenführung; vergl. S. 636 und 647.]

Seckendorff (Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 56) schlug vor, die Schwefelsäure in allseitig vom Feuer umspülten eisernen Retorten mit flachem Boden zu concentriren, welche mit Bleisulfat, Sand oder Gyps gefüllt sind; Kammersäure wird bis zur Breiconsistenz eingefüllt und dann gefeuert; der Wasserdampf geht in die Kammern; die später erscheinende concentrirte Säure wird in Glas- oder Thongefäßen aufgefangen, und soll sehr rein, eisenfrei und ganz concentrirt (wie aus Platina) sein; auch werde die Eisenretorte sehr wenig angegriffen. Obiger Vorschlag ist wohl nirgends ausgeführt worden.

A. Nobel (Deutsch. Pat. Nr. 10149) fußt auf der [sehr zweifelhaften] Annahme, daß der Dampf von Schwefelsäure das Gußeisen nicht angreife. Sein Apparat besteht aus Gußeisenröhren mit Vorsprüngen, auf denen durchbohrte Porcellanschalen ruhen. Durch die Oeffnung geht ein in die nächst untere Schale reichender Glasstab, was das Spritzen beim Ueberfließen verhüten soll. Wenn alle Schalen gefüllt sind, erhitzt man die Röhren von außen, und zieht sowohl die Dämpfe wie auch die concentrirte Säure am Boden ab.

J. Grindley (Amer. Pat. Nr. 265495, Engl. Pat. Nr. 4709, 1882) verwendet Eisenpfannen, welche an der Oberkante durch einen Asbestcement gegen die Wirkung der Säure geschützt sind. Die Pfanne wird mit 66grädiger Säure (= 84° D.) aufgefüllt und in der Art nachgespeist, daß die Concentration nie unter 65° B. (82° D.) fällt, bei welcher Stärke sie nach seiner Annahme nicht angegriffen wird. [Unter gewöhnlichen Umständen ist diese Annahme irrig.]

Hartmann (Engl. Pat. Nr. 2839, 1879) schlug vor, die Säure mit Eisensalzen zu sättigen, welche sich bei der Concentration wieder ausscheiden und das Eisen der Pfanne selbst schützen sollen. [Dieses Verfahren scheint keinerlei Erfolg gehabt zu haben.]

Das folgende Verfahren bezweckt eine Verbindung der Concentration der Säure mit ihrer Reinigung von Eisen und Arsen. Menzies (Engl. Pat. Nr. 3230, 1883) behauptet, daß höchst concentrirte Schwefelsäure nur Spuren von Eisen und Arsen gelöst halten kann, wenn das As als Arsensäure vorhanden ist. Um also etwa vorhandene As_2O_3 zu As_2O_5 zu oxydiren, setzt er Salpetersäure zu und kocht die Säure in einer Gußeisenretorte, deren Boden nicht vom Feuer berührt ist, bis die überdestillirende Säure etwa 60° B. stark ist. Nun zieht man das Feuer aus, läßt die Säure absitzen und zieht $^2/_3$ oder $^3/_4$ der klaren Säure ab. Dieselbe ist farblos, frei von Eisen und Arsen [?] und 3 bis 4 Proc. stärker als gewöhnliche 66grädige Säure (= 84° D.). In die in der Retorte zurückgebliebene Säure läßt man frische, mit Salpetersäure behandelte in der Art laufen, daß die Stärke nie unter diejenige fällt, bei welcher das Eisen angegriffen wird. Nach den in den englischen amtlichen Berichten für 1883 (20. Report on the Alkali Acts, p. 45) gegebenen Analysen soll die concentrirte Säure nur enthalten: 0,006 bis 0,022 Proc. Fe, 0,013 bis 0,015 Proc. As, 0,011 bis 0,024 Proc. N_2O_3. Der am Boden der Retorte abgesetzte Niederschlag enthalte 50 SO_3, 20 As_2O_5, 28,2 Fe_2O_3, 1,8 Unlösliches rc. Gerade aus diesen Analysen ergiebt es sich, daß die Abscheidung des

Arsens durch dieses Verfahren keineswegs vollständig ist. Menzies glaubt, daß Säure von 58° B. (= 67° D.) auch in der Hitze nicht auf Gußeisen wirke; aber dies ist ein großer Irrthum, und in der Praxis muß sich sehr viel Eisen aufgelöst haben, welches natürlich in einem späteren Stadium des Processes wieder als wasserfreies Ferrisulfat ausfiel.

Anderweitige Concentrationsverfahren.

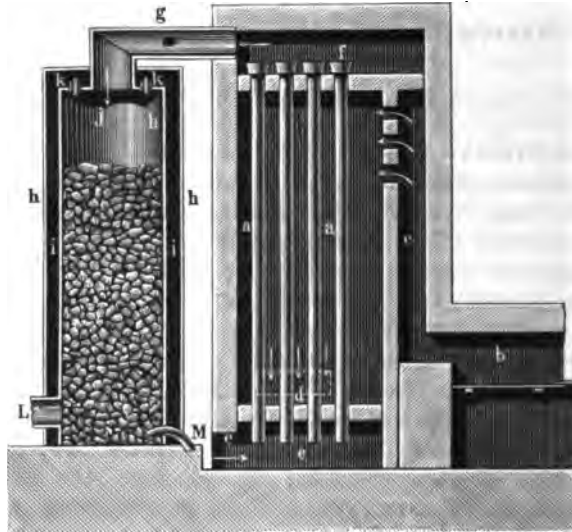
Concentrationsverfahren durch einen heißen Luftstrom.

Das von Stoddart vorgeschlagene Verfahren: durch die in einer Bleipfanne auf 150° erwärmte Säure einen Strom Luft von gewöhnlicher Temperatur durchzublasen (Chem. News **23**, 167; Dingl. polyt. Journ. 1871, **200**, 419), wobei man Säure bis 1,7 specif. Gew. erhalten soll; oder bei 260°, wobei man gar ganz concentrirte Säure erhalten soll, ist praktisch wohl noch nie im Großen versucht, oder jedenfalls bald wieder aufgegeben worden. Bode (Dingl. polyt. Journ. **201**, 45) kritisirt dasselbe ausführlich, in der Meinung, daß es im Großen ausgeführt werde, aber noch viel zu milde; es ist gar nicht abzusehen, was für ein Vortheil durch den Luftstrom von gewöhnlicher Temperatur erreicht werden soll, dessen abkühlende Wirkung weit mehr schadet, als die Fortführung von Dämpfen nützt, welche durch Oberfeuer viel besser erreicht wird, von dem Verspritzen gar nicht zu reden. Daß das Blei bei 260° nicht lange aushalten würde, ist allbekannt. Galletly (Chem. News **24**, 106) billigt zwar das, von ihm unabhängig von Stoddart angewendete Princip, ist aber aufrichtig genug, anzuführen, daß er nur mit einem 50 × 30 cm großen Bleikasten gearbeitet habe, worin er aus Säure von 1,745 specif. Gew. 22½ Liter Säure von 1,830 machte, indem er bei 205° C. eine Stunde lang Luft durchblies, und zwar 0,568 cbm (roh gemessen). Dabei entwich natürlich viel Säure (11,2 Proc.), welche man nicht, wie er es will, in den Kammern wieder gewinnen kann, da man dort nicht die große Menge von Luft gebrauchen könnte. Er giebt auch zu, daß man in einer Fabrik in Glasgow sein Verfahren im Großen versucht habe und nicht dazu gelangt sei, es mit Erfolg zu thun.

Rationeller ist es, heiße Luft zum Durchblasen zu nehmen. Gossage (Patent von 1850, Hofmann's Report of the Juries 1862, p. 17; Muspratt's Chemistry **2**, 1047; Muspratt-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., **6**, 344) läßt die Säure in einer mit Kieselsteinen gefüllten Kammer einem heißen Luftstrome begegnen. Sein Apparat besteht aus zwei Theilen (Fig. 350 und 351 a. f. S.), wovon einer zur Erhitzung der Luft, der andere zur Verdampfung dient. Zu dem ersten Zwecke dienen 16 eiserne Röhren *aa*, unten und oben offen, und rings von den Flammen des Feuers in *b*, das durch den Zug *c* hineingelangt, umspült. Das Feuer geht in der Richtung der Pfeile abwärts und entweicht durch *d* in den Schornstein. Die kalte Luft tritt durch ein Gewölbe *e* in die Röhren *aa* unten ein und, stark erhitzt, bei *f* aus, und gelangt durch *g* in den Concentrationsapparat. Dieser besteht aus zwei concentrischen Cylindern *hh* aus 13 mm star-

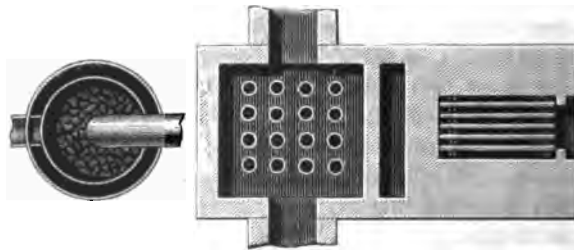
kem Blei, welche einen Zwischenraum *ii* zwischen sich lassen. Am Boden sind sie auf einer Bleiplatte festgelöthet. Der innere Cylinder ist oben verschlossen und nur in der Mitte durch das Rohr *j* durchbrochen. Der innere Raum ist mit Kieseln gefüllt. Nachdem die eisernen Röhren zum Rothglühen erhitzt sind, läßt man die zu concentrirende Säure auf den Deckel des inneren Cylinders laufen;

Fig. 350.



sie füllt zuerst den Raum zwischen beiden Cylindern und fließt dann durch die, mit Schalen lose bedeckten Röhren *kk* in den inneren Cylinder, wo sie sich über die Kiesel ausbreitet. Die heiße Luft, welche durch *gj* eintritt, und in unmittelbarer Berührung mit der Schwefelsäure steht, verdunstet letztere schnell; mit

Fig. 351.



Wasserdampf (und Säure) beladen, geht die Luft durch *L* in den Schornstein. Die Säure wird immer concentrirter, je weiter sie nach unten gelangt, und bei richtigem Verhältnisse zwischen der Temperatur der Luft und dem Zuflusse der Säure kann man letztere ganz concentrirt durch das Rohr *M* abziehen. Der Raum *ii* hat den Vortheil, die Schwefelsäure vorzuwärmen und zugleich die Ueberhitzung der

Bleicylinders zu vermeiden. — Dieser Apparat ist nie praktisch geworden; seine Fehler sind folgende: Die Luft muß bis beinahe zum Rothglühen erhitzt werden, und dabei schmilzt das obere Bleirohr immer ab; die mit Wasserdämpfen beladene Luft macht denselben Weg wie die Säure, und giebt daher ihre Dämpfe wieder an letztere ab, wenn sie concentrirter wird; auch verliert man sämmtliche durch die heiße Luft verdampfende Schwefelsäure zugleich mit ihr im Kamine. Obwohl einige dieser Fehler durch veränderte Constructionen sich vermeiden ließen, so hat man doch nie gehört, daß eine solche je in praktischen Betrieb gekommen wäre.

Gossage's Verfahren mit erhitzter Luft ist von Cotelle noch einmal, ohne alle Zusätze, „erfunden“ worden (Journ. de Pharm. et de Chim. Juli 1869; Chem. News **20**, 107).

S. T. McDougall (Amer. Pat. Nr. 289293) verwendet einen von außen geheizten Thurm, im Inneren mit Schalen gefüllt, über welche Säure herabfließt, während heiße Luft in dem Thurme aufsteigt (vergl. Nobel's Patent, S. 672).

Aehnlich im Princip, aber im Einzelnen sehr abweichend ist der von dem Internationalen Vacuum-Eismaschinenverein patentirte Heißluft-Concentrationsapparat (Deutsch. Pat. Nr. 33172). Er scheint sich nicht bewährt zu haben, da dieselbe Firma ein Jahr später ein Patent (Nr. 38015) für einen ganz und gar verschiedenen, mit Dampf arbeitenden Apparat erhalten hat, welcher schon S. 611 erwähnt worden ist.

Finch (Engl. Pat. Nr. 2207, 1886) verbindet einen Abdampfofen mit zwei mit säurebeständigem Material gefüllten Thürmen. Die Ofensohle wird durch einen Bleitrog gebildet, welcher mit Asbestgewebe und darüber mit Quarzziegeln gefüttert ist. Die Ofendecke ist aus Quarzziegeln gewölbt und außen mit Blei überzogen. Die dünne Säure geht zuerst durch die Thürme und dann in den Ofen; die Feuergase streichen in entgegengesetzter Richtung. [Es ist sehr unwahrscheinlich, daß ein solcher Apparat irgend längere Zeit aushalten könnte.]

Fontenille (Deutsch. Pat. Nr. 37713) läßt heiße Luft durch ein mit Löchern versehenes Rohr auf den Boden eines mit Schwefelsäure gefüllten Gefäßes (aus was für einem Material?) ausströmen; die Dämpfe gehen im Zickzack über einige Platten, über die die frische Säure herabfließt. (Dieser, übrigens bisher noch nirgends ausgeführte Vorschlag ist viel zu wenig constructiv ausgebildet, um etwas nützen zu können, und jedenfalls wird dabei die Hitze sehr unvollkommen ausgenutzt.)

Das Princip, die Concentration der Schwefelsäure durch heiße Luft zu bewerkstelligen, scheint schließlich doch durch die neueste Erfindung von L. Keßler in Clermont-Ferrand (Engl. Pat. Nr. 19215, 1891; andere Patente 1891 und 1892) in zufriedenstellender Weise durchgeführt worden zu sein. Die folgenden Mittheilungen beruhen theils auf den mir darüber gemachten Angaben des Erfinders (dessen Güte ich auch die folgenden Zeichnungen verdanke, die den Apparat ungleich besser als die den Patenten beigefügten verdeutlichen), theils auf meinen persönlichen Beobachtungen in Clermont-Ferrand.

Um die gestellte Aufgabe zu lösen, muß man verschiedene Bedingungen erfüllen. Man muß den heißen Luftstrom sofort in innigste Berührung mit einer

genügend großen Flüssigkeitsoberfläche bringen, und dadurch seine Temperatur so schnell wie möglich ganz erheblich reduciren, wobei selbstverständlich gleichzeitig eine entsprechend energische Concentrationswirkung ausgeübt wird. Die Luft soll sich hierbei vollständig mit Wasser- und Säuredampf, entsprechend der gewünschten Concentration, sättigen. Diese Wirkung muß aber in einem Apparate vor sich gehen, der nicht nur der Wirkung der heißen Gase und der heißen Säure Widerstand leistet, sondern der auch so construirt ist, daß die unvermeidlich an dieser Stelle eintretenden Absätze von Sulfaten u. s. w. keine Verstopfungen hervorrufen können. Man findet bei richtiger Construction, daß unter diesen Umständen die Säure weit unterhalb ihres Siedepunktes concentrirt, bezw. abgedampft wird. Um z. B. auf Säure von 95 Proc., vom Siedepunkt 284°, zu kommen, braucht in diesem Theile des Apparates die Säure nur auf einer Temperatur von 170 bis 180° gehalten zu werden; für allerconcentrirteste Säure, vom Siedepunkt 320°, reicht 200 bis 230° aus. (Analogien für eine Verdampfung weit unterhalb des Siedepunktes einer Flüssigkeit vermittelst eines heißen Gas- oder Dampfstromes giebt es ja sehr viele.)

Um die beiden Functionen dieses Theiles des Apparates, der in den Zeichnungen bei *c* (Fig. 352 u. 353) sichtbar ist, gleich durch seinen Namen zu bezeichnen, nennt ihn Keßler „Saturex“; er sättigt nämlich das Feuergas mit Dämpfen („saturateur“) und entzieht ihnen den größten Theil ihrer Wärme („extincteur“, Auslöscher). Die mit 300 bis 450° eintretenden Gase verlassen den „Saturex“ auf circa 150° abgekühlt. Da sie nun aber noch massenhaft Säuredämpfe enthalten, so läßt man sie durch einen zweiten, unmittelbar über dem „Saturex“ stehenden Apparat hindurchstreichen, der als „Recuperator“ bezeichnet wird und der zugleich zur Vorwärmung der frischen Säure dient. Dieser zweite Apparat ähnelt im Princip durchaus einer Rectificationscolonne für Spiritus. Von oben fließt Kammersäure ein, die zweckmäßig vorher schon dadurch etwas vorgewärmt ist, daß man sie zum Kühlen der aus dem „Saturex“ abfließenden concentrirten Säure benutzt hat. Diese Säure vertheilt sich auf einer mit vielen Löchern versehenen Platte, gelangt durch einen Ueberlauf auf eine zweite Platte u. s. w. durch die fünf Platten, aus denen der Recuperator besteht. Die mit Wasser- und Säuredampf beladene Feuerluft streicht durch die zahlreichen Löcher der Platten in die Höhe, muß aber dabei in Folge der speciellen Construction ganz dicht an der Flüssigkeitsoberfläche oder sogar durch die flüssige Säure hindurch streichen, was natürlich nur durch entsprechend starke Saugung am Ende des Apparates zu bewerkstelligen ist. Hier wird, da zugleich auch die Temperatur oben bis auf etwa 85° sinkt, aller Säuredampf verdichtet und verstärkt die herabfließende Säure. Dagegen findet keine nennenswerthe Condensation von Wasserdampf oder aber Bildung von solchem aus der frischen Säure statt, da für das Erstere die Temperatur noch immer zu hoch bleibt, das Letztere aber aus dem Grunde nicht eintreten kann, weil die Feuergase aus dem „Saturex“ schon mit Wasserdampf gesättigt ankommen. Hierauf ist großer Werth zu legen; würde es nämlich schon in dem Recuperator zu einer zu starken Concentration oder gar Abdampfung der Säure kommen, so würden sich hier Absätze bilden und die Oeffnungen der Platten nach kurzer Zeit verstopft werden.

Aus dem Recuperator entweicht nun ein Strom von etwa 85° C. warmen Rauchgasen, gesättigt mit Wasserdampf, vollständig frei von Säuredampf (der ja bei dieser Temperatur nicht bestehen kann), aber doch erfüllt von Säurenebel; auch ist ein wenig Dampf von Schwefelsäureanhydrid aus dem Saturex dabei. Man läßt dieses Gemenge durch zwei mit Koks gefüllte, aber nicht mit Wasser und dergl. berieselte Kästen streichen, wo der Säurenebel durch die Reibung an den Koks zurückgehalten wird, mit etwas sich hier condensirendem Wasser, das auch das SO_3 in SO_4H_2 umwandelt. Hier verdichtet sich also etwas dünne Säure, die man mit der Kammersäure durch den Recuperator gehen lassen kann. Schließlich treten die Rauchgase nur mäßig warm und vollständig frei von Säure an die freie Luft, natürlich beladen mit allem aus der Kammersäure fortgeführten Wasserdampf. Man hat also völlige Condensation der Destillatsäure ohne Anwendung von Kühlwasser erreicht, theils im Recuperator, theils in den Kokskästen.

Die Zeichnungen Figuren 352 bis 354 machen das Gesagte deutlicher. Fig. 352 (a. f. S.) ist ein Längsschnitt durch die Mittellinie *JK*, Fig. 353 (a. S. 679) ein Querschnitt durch den „Saturex" nach Linie *mn*, Fig. 354 (a. S. 679) ein vergrößerter Schnitt durch einige der Platten des Recuperators. *a* ist der Feuerherd, der hier ganz einfach gezeigt ist, aber am besten als Gasregenerator mit gleich darüber durch Secundärluft stattfindender Verbrennung construirt wird. Als Brennmaterial dient Koksklein von Gaskoks. Die Feuergase ziehen durch das Gußeisenrohr *b*, dessen unteres Ende flach gedrückt ist, so daß es die Breite des Saturex einnimmt. Diesen selbst zeigt *c*. Es ist ein aus säurefesten Steinplatten zusammengesetzter Trog, der von einem dicken Bleimantel umgeben und auf einer Unterlage ganz frei aufgestellt ist. Der Stein muß der heißen Säure und der hohen Temperatur Widerstand leisten, wie es z. B. die Lava von Volvic (ganz in der Nähe von Clermont-Ferrand selbst, vergl. S. 530) thut; er kann aber porös sein, da etwa durchsickernde Säure durch den Bleimantel zurückgehalten wird, zwischen welchem und dem Stein sich etwas Sand befindet. Der Bleimantel fühlt sich nur ganz mäßig warm an. Zwischen dem Boden und dem Deckel des Saturex befinden sich eine Anzahl von dünnen Seitenwänden *dd*, welche bewirken, daß die mit 300 bis 450° C. eintretenden Feuergase in mehrfachen Windungen über den Spiegel der Säure in *c* hin- und herstreichen müssen, wobei sie beim Uebergange aus einem dieser Züge in den anderen dicht an oder selbst unter die Säure gezwängt werden. Gerade dadurch wird bewirkt, daß die Gase ihre Temperatur schnell auf circa 150° erniedrigen, während die Säure ebenso schnell ihr Wasser abgiebt und zum Theil selbst verdampft; bei *y* fließt sie continuirlich in concentrirtem Zustande in den Kühler *o* ab.

Der „Recuperator" setzt sich aus drei unteren Platten *eee* von Stein und zwei oberen *e'e'* von Blei zusammen, alle von derselben Einrichtung, wie sie aus Fig. 352 deutlich erhellt. Jede Platte hat etwa 100 Löcher mit etwas aufstehendem Rande, so daß zwischen ihnen eine dünne Säureschicht stehen bleibt. Die Deckel *gg* aus Porcellan, mit ausgezackten Rändern, bewirken einen hydraulischen Verschluß oder doch eine sehr große Einengung der Oeffnungen für den Durchgang der Luft. Die Säure kommt als Kammersäure von 53° B. (58° D.)

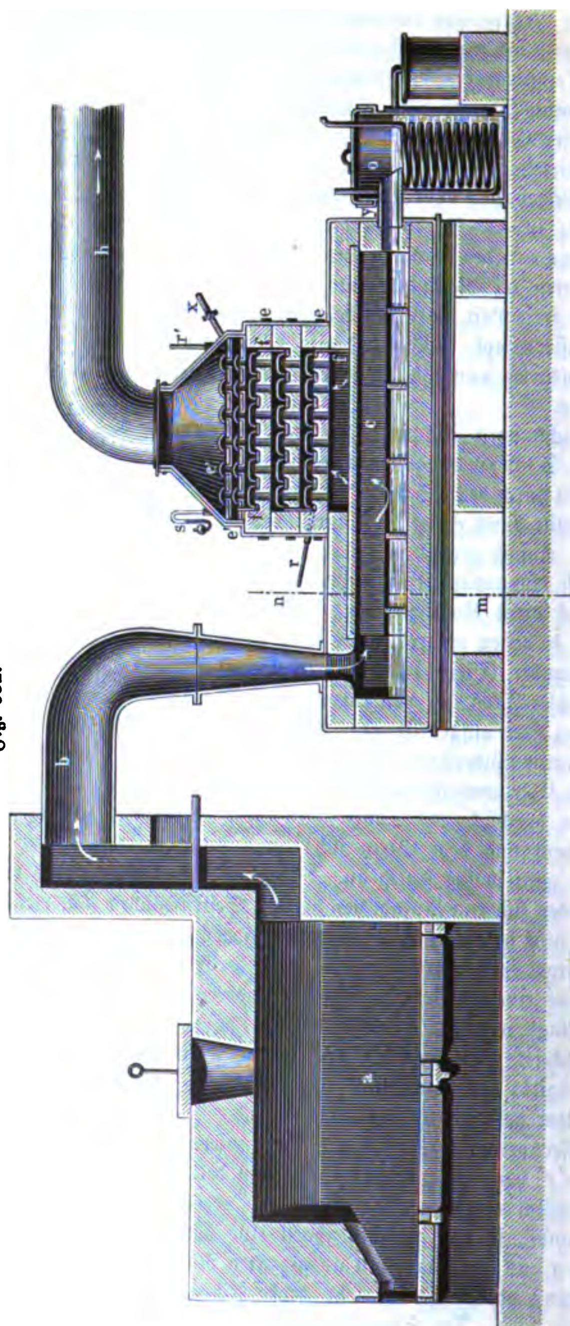
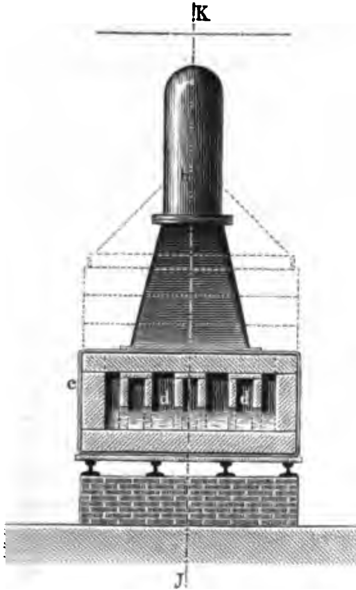


Fig. 352.

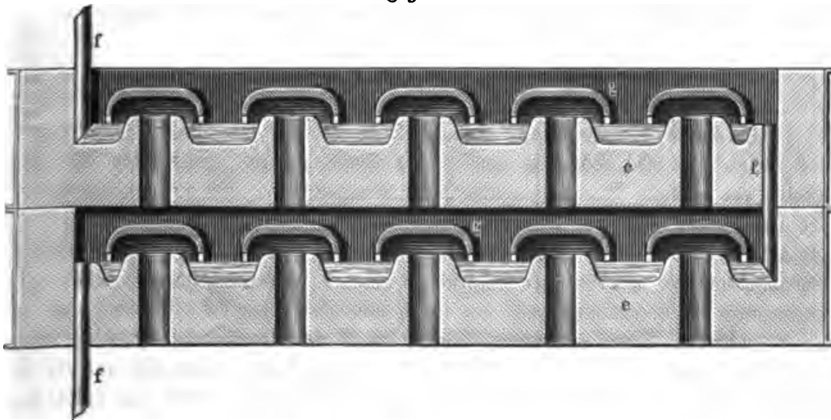
durch das Rohr x an und fließt durch die Ueberläufe ff von einer Platte zur anderen, zuletzt in den Saturex. Die aus diesem kommenden Gase werden mittelst eines Injectors durch die Löcher, unter den Porcellandeckeln gg hinweg, gesaugt und kommen so in innigste Berührung mit der Flüssigkeit. rr' sind Thermometer, nach denen der ganze Gang der Operation geregelt wird; das untere, r, soll etwa 150°, das obere, r', etwa 85° C. zeigen. s ist ein Manometer zur Beobachtung der Saugwirkung, h das zu den Kokskästen führende Rohr.

Fig. 353.



Man concentrirt in dem Keßler'schen Apparate ohne Schwierigkeit bis auf beliebige Stärke, also selbst auf 98 Proc. und darüber, was bei Platinapparaten ja eine so unverhältnißmäßige Abnutzung hervorruft (vergl. S. 661). Hierzu kann man selbst sehr unreine Säure, z. B. die des Gloverthurmes, verwenden, da in dem Recuperator noch keine Abdampfung, also auch keine Ausscheidung von Sulfaten stattfinden kann; auf dem Boden des Saturex c können sich die Absätze fast beliebig lange ansammeln, ehe sie den Proceß irgendwie stören, und können von Zeit zu Zeit durch passende Oeffnungen in den Stirnseiten fast ohne Störung des Betriebes entfernt werden. Durch die ganz directe und vollständige

Fig. 354.



Ausnutzung der Hitze ist der Verbrauch von Brennmaterial sehr gering, nämlich nur 8 kg Gaskoks (klein) zur Erzeugung von 100 kg 66 gräd. Säure aus 53 gräd. Kammersäure; hierzu kommen dann noch 3 bis 4 kg Kohle für Dampf

zum Betriebe des Injectors, der möglicherweise durch einen kräftigen Schornstein erspart werden könnte [was wohl kaum angehen wird]. Dünne Destillatsäure kommt gar nicht in Abfall; Kühlwasser dafür braucht man gar keines, und dasjenige für die concentrirte Säure kann durch Benutzung der Kammersäure zu diesem Zwecke erspart werden. Die Abnutzung des Apparates ist eine äußerst geringe und bildet keinen fühlbaren Factor der Kosten. Der von ihm eingenommene Raum ist sehr gering und der Arbeitslohn für Bedienung ganz unbedeutend. Der Gasgenerator bedarf nur einmaligen Nachfüllens in 24 Stunden.

Die von dem Apparate gelieferte Säure ist vollkommen wasserhell und da sie mit einem, von dem Koks her schweflige Säure enthaltenden Gasstrome gründlichst behandelt worden ist, so muß sie auch frei von Stickstoffsäuren sein. Daß ein Gehalt an diesen bei der anzuwendenden Kammersäure, der bei Platinapparaten so schädlich wirkt, hier ganz gleichgiltig ist, versteht sich von selbst.

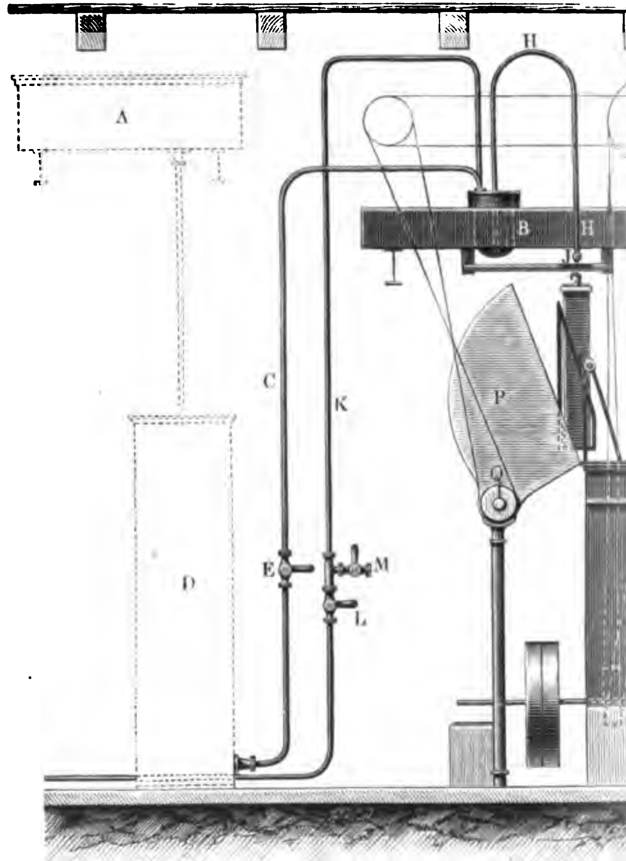
Eine sehr interessante, mit Field'schen Röhren arbeitende Concentrationsmethode bildete einen Theil eines sinnreichen, aber allzu complicirten Systems der Schwefelsäurefabrikation, welches von De Hemptinne in Brüssel erfunden worden und in unserer 1. Auflage, Bd. 1, S. 470 bis 475 beschrieben und abgebildet ist, worauf wir hier verweisen müssen. Dieses System ist nie voll ausgeführt worden und ist entschieden unbrauchbar. Ein anderes sinnreiches Verfahren desselben Erfinders, welches a. a. O. S. 475 bis 478 beschrieben und abgebildet ist, sucht ein übrigens schon mehrfach vorher (z. B. schon 1844 von Kuhlmann) vorgeschlagenes Princip durchzuführen, nämlich die Concentration der Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, wobei die Temperatur niedrig genug gehalten werden kann, um in Bleigefäßen arbeiten zu können. Da dieses Verfahren, welches eine Zeit lang wirklich im Betriebe stand, sich auf die Länge nicht bewährt hat, müssen wir dafür ebenfalls auf die 1. Auflage verweisen. De Hemptinne hat noch eine weitere Abänderung seines Projectes in dem Bulletin du Musée de l'Industrie de Belgique, Januar 1882, beschrieben.

Schwefelsäure-Monohydrat.

Für manche Zwecke braucht man eine fast oder gar kein Wasser enthaltende, der Formel H_2SO_4 möglichst nahe entsprechende Säure. Eine solche ist sehr nützlich bei gewissen Nitrirungs- und Sulfurirungsarbeiten, wie sie namentlich bei der Fabrikation von Sprengstoffen und gewissen Farbstoffen vorkommen. Der Bedarf daran ist oft so groß gewesen, daß viele Fabrikanten sich ein solches Monohydrat aus gewöhnlicher 66grädiger Säure und rauchendem Oleum zusammensetzten, in welchem Falle das im Oleum enthaltene SO_3 sich mit dem in der 66grädigen Säure enthaltenen Wasser zu H_2SO_4 verbindet. Dies ist aber ein kostspieliges Verfahren, wie folgende Berechnung zeigt, welche sich auf die in Liverpool 1889 herrschenden Marktpreise gründet, nämlich 57 Mk. für 1000 kg 95procentiger Schwefelsäure und 266 Mk. für Oleum mit 50 Proc. SO_3. Die 5 Proc. Wasser in der 95procentigen Säure brauchen

$$\frac{40 \times 5}{9} = 22{,}2 \text{ Proc. } SO_3, = 44{,}4 \text{ Proc. Oleum.}$$

Zu Seite 681.



[...]en also:

[1]000 kg 66grädige Säure zu 57 Mk.	Mk.	57,00
[1]44 „ Oleum zu 266 Mk.	„	118,00
[1]144 kg Monohydrat	Mk.	175,00
[1]000 „ „	„	121,00

[...]es zeigt, daß die Umwandlung von 95procentiger Schwefelsäure in [...]drat bei obigen Preisen den Preis der Säure mehr als verdoppelt.

[...]essel (Engl. Pat. Nr. 1201, 1878) hat vorgeschlagen, Schwefelsäure-[...]drat dadurch darzustellen, daß man Pyritofengase durch concentrirte [...]säure durchstreichen läßt, welche das in den Gasen enthaltene SO_3 ab-[...] Aber in diesem Falle wird auch viel SO_2 aufgenommen, die Röstgase [...]eschwächt und die erzeugte Säure wird durch ihren Gehalt an SO_2 für [...]ecke unbrauchbar. Man muß auch bedenken, daß man die ganze Ope-[...] der Kälte ausführen muß, und daß ein Strom von indifferenten Gasen [...] gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur schon etwas SO_3 aus wirk-[...]$_2SO_4$ wegführt, wie schon Marignac bewiesen hat. Mithin dürfte [...]'s Vorschlag kaum ausführbar sein.

[...]ein eigener Vorschlag, das Monohydrat aus guter concentrirter Säure [...]usfrieren zu gewinnen (Deutsch. Pat. Nr. 24402) ist in mehreren [...] in verschiedenen Ländern mit Erfolg ausgeführt worden. Die hierzu [...]ende Säure muß, um genügende Ausbeute zu erzielen, mindestens [...]. stark sein; je stärker, desto besser für das Ausbringen an Monohydrat. [...]gende Beschreibung und Figuren 355 bis 358 zeigen das Verfahren in [...]alt, welche es durch Director Stroof in Griesheim gewonnen hat.

[...]e concentrirte Säure wird wie gewöhnlich in einem bei der Platinblase [...]hten Kühler abgekühlt und durch Luftdruck oder in sonst passender Weise [...]Vorrathsgefäß *A* gebracht, welches etwas höher als der Füllkasten *B* des [...]pparates aufgestellt ist. Statt die Säure direct aus *A* nach *B* laufen [...], führt man sie erst in einer Leitung *C* nach abwärts, mit Einschaltung [...]hlschlange oder anderweitigen Kühlapparates *D*. Das Rohr *C*, mit dem [...]ngeschalteten Abschlußhahn *E*, erhebt sich etwas über den Füllkasten *B* [...]gt dann wieder durch dessen Deckel hinab. Der Zweck des Hahnes *E* ist [...]hrend der Zeit, daß eine Füllung aus *B* herausgeblasen wird, die Ver-[...]g zwischen *A* und *B* abzusperren.

[...]er Füllkasten *B* ist aus Eisen und so geformt, daß er über den die Ge-[...]en enthaltenden Kasten quer hinüberreicht. Er ist durch senkrechte Scheide-[...] in ebenso viele Abtheilungen getheilt, als eiserne Gefrierzellen *G G* in [...]Reihe vorhanden sind, und jede Abtheilung ist gerade von der richtigen [...] um beim Ausblasen des Inhaltes eine der Zellen *G* bis zu passender [...] füllen. Die Scheidewände reichen nicht ganz bis zum Deckel des Füll-[...] *B*, so daß alle Abtheilungen durch das aus dem Behälter *A* kommende [...]rohr *C* gefüllt werden, und ihr Inhalt bei der Wirkung der durch das [...] *K* im Deckel des Füllkastens eintretenden comprimirten Luft gleichzeitig [...]geblasen wird. Das Rohr *K* steigt über den Deckel des Behälters *A* auf,

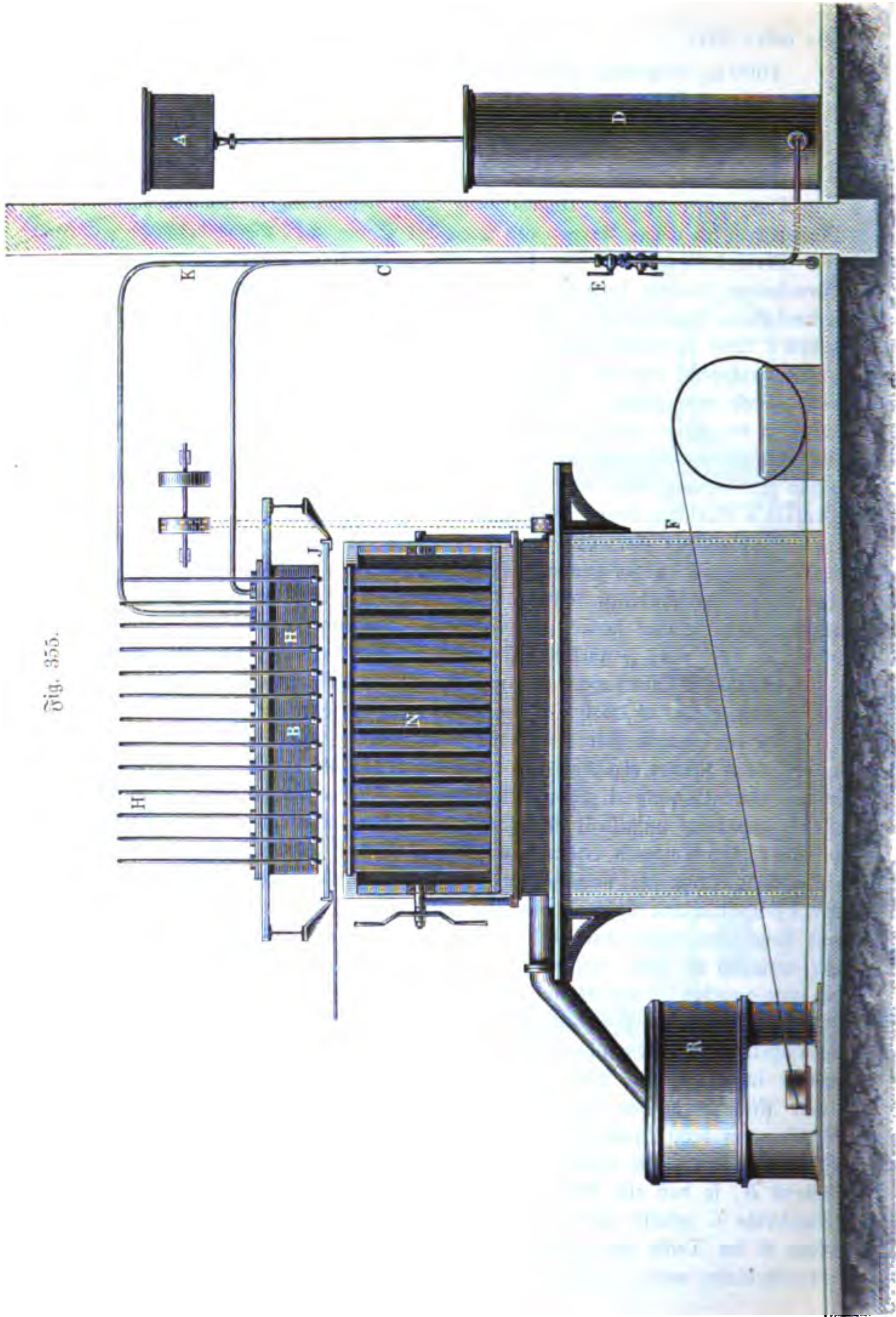
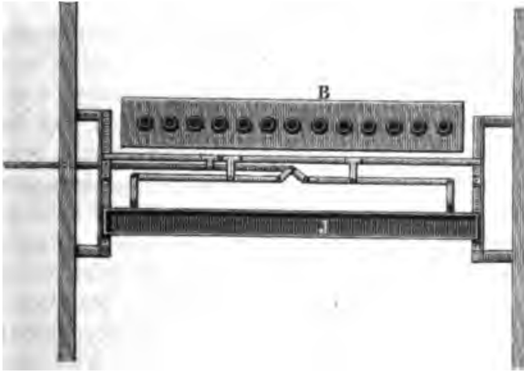


Fig. 355.

ehe es zur Luftpumpe hinabsteigt; wenn daher *A* mit *B* in Verbindung gesetzt wird, so füllt die Säure den ganzen Kasten *B* und steigt in dem Luftrohr *K* bis zum Niveau des Behälters *A* auf, kann aber nicht nach der Luftpumpe überfließen. Das Rohr *K* hat zwei Hähne: *L* zur Verbindung mit der Luftpumpe, und *M* zum Herauslassen der Luft, während der Füllkasten mit Säure beschickt wird.

Jede der Abtheilungen des Kastens *B* besitzt ein Entleerungsrohr *H*, welches unmittelbar über dem gekrümmten Boden beginnt, durch den Deckel hindurchgeht und so hoch aufsteigt, daß während der Füllung von *B* aus *A* keine Säure überfließen kann. Von da steigen die Entleerungsröhren *HH* neben einander abwärts, in der Art, daß ihr unteres Ende über je eine der Gefrierzellen *GG* mündet. Wenn daher die comprimirte Luft auf die Oberfläche der Säure in *B* zu wirken beginnt, so treten alle Entleerungsröhren gleichzeitig in Thätigkeit, und füllen alle zu einer Reihe gehörigen Zellen auf einmal. Sobald dies geschehen ist, wird eine bleierne Rinne *J* unter die Enden der Röhren gebracht, um die abtropfende Säure aufzufangen und abzuführen. Die in dem Eisenrahmen *N* hängende Reihe von Gefrierzellen wird nun mittelst eines Laufkrahnes *O* nach dem anderen Ende des Gefrierkastens *F* bewegt, welcher 10 bis 15 solcher Zellenreihen enthält. Der übrig bleibende Raum von *F* ist mit einer Lösung von Chlorcalcium gefüllt, deren Temperatur mittelst einer Kälteerzeugungsmaschine auf etwa — 20° C. gehalten wird. Jedesmal, wenn eine frische Zellenreihe gefüllt worden ist, werden die die anderen Reihen enthaltenden Rahmen, welche auf Rollen gehen, gegen das vordere Ende des Gefrierkastens hin bewegt, um hinten für die letzte Reihe von Zellen Platz zu machen.

Fig. 358.



Wenn diejenige Zellenreihe, welche am längsten in dem Gefrierkasten verweilt hat, genügend abgekühlt ist, wird sie mittelst des Laufkrahnes *O* herausgehoben. Die Zellen werden dann einige Secunden in ein warmes Wasser enthaltendes Gefäß getaucht, um die gefrorene Masse durch oberflächliche Schmelzung von den Wänden der Zellen abzulösen; sobald dies geschehen ist, werden die Zellen in einen Trog *P* umgestürzt, wobei man Sorge trägt, daß kein außen an den Zellen hängendes Wasser in den Trog hineingelangen kann. Dieser Trog *P* enthält eine archimedische Schraube *Q*, welche die gefrorene Masse zermalmt und sie in eine eiserne Centrifuge *R* schafft, welche daneben aufgestellt ist. Die Zellen *G* werden darauf wieder aufgerichtet, und sind nun wieder zur Aufnahme einer neuen Füllung von starker Säure bereit. Durch die Wirkung der Centri-

fuge *R* wird die gefrorene Masse schnell in eine krystallisirte Masse von Schwefelsäure-Monohydrat und eine Mutterlauge von weniger concentrirter Säure getrennt. Letztere ist noch immer stark genug zum Verkauf als gewöhnliche 66 grädige Schwefelsäure; man kann sie aber natürlich durch Eindampfen wieder auf 97 Proc. bringen. Das feste Monohydrat wird aus *R* in einen aus emaillirtem Eisen bestehenden Kessel *S* gebracht, welcher mit einem Heißwassermantel umgeben ist; hier kommt es zum Schmelzen und wird mittelst eines Hahnes in Glasballons oder anderweitige Versandtgefäße abgelassen.

Verpackung und Versendung der Schwefelsäure.

Die Versendung der Schwefelsäure erfolgte früher fast allgemein in gläsernen Ballons von circa 70 Liter Inhalt, welche meist in Weidenkörben mit Stroh verpackt, und deren herausragende Hälse noch weiter durch Strohseile geschützt werden. Sie sind durch irdene Stöpsel verschlossen, welche in geschmolzenen Schwefel getaucht und rasch aufgesetzt werden, damit der Schwefel erst nachher erstarrt; meist legt man noch einen Wulst von feuchtem Thon darum und überbindet das Ganze mit einem leinenen Lappen. Oefters, namentlich für geringere Entfernung, läßt man auch den Schwefel fort. Die Körbe halten nur kurze Zeit, wenn sie dem Wetter und der Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt sind, namentlich aber, wenn irgend welche Säure an sie kommt, und letzterer Fall ist sehr häufig schwer zu vermeiden; schon bei einmaligem Gebrauche, nach dem Ausleeren des Ballons, fließen leicht einige Tropfen Säure am Halse hinab und finden ihren Weg auf den Boden des Korbes, und auch der Fußboden des Locales, in welchem sie stehen, ist oft schwer von Säure ganz frei zu halten. Daher werden denn auch die Böden der Körbe zu allererst schadhaft, und beim Heben der Ballons drückt dann der durch die Säure beschwerte Glaskörper den Boden durch und stürzt heraus. Man sollte darum nie aus unzeitiger Sparsamkeit einen irgend wie beschädigten Korb versenden, und manche Fabriken haben den Grundsatz, die ihnen zurückgesendeten leeren Ballons unter allen Umständen in frische Körbe zu packen. Bedeutend länger halten die Körbe, wenn man sie, was namentlich in England häufig geschieht, zu zwei Dritteln ihrer Höhe in Steinkohlentheer taucht. Auch findet man jetzt vielfach Körbe aus einem Geflechte von starkem Eisendraht, oder aus einem Gerüste von dünnem Bandeisen, geschützt vor Rosten durch einen starken Theerüberzug. In Nord-England kommen auch sehr viele „carboy-tubs“ in Anwendung; das sind kleine, vom Küfer gefertigte, nach oben sich erweiternde Bottiche aus Holzdauben, mit eisernen Reifen gebunden, von solcher Höhe, daß nur 3 bis 5 cm des Ballonhalses heraussehen; der Ballon wird, wie gewöhnlich, mit Stroh eingesetzt, und dann ein rundes Stück Holz, das mit einem Loche für den Ballonhals versehen ist, als Deckel auf den Bottich aufgelegt und festgemacht. Diese Bottichballons sind freilich sehr schwerfällig und etwas theurer, aber bedeutend haltbarer als die Korbballons, und sie gewähren den großen Vortheil, daß die Eisenbahnen es erlauben, dieselben in zwei Reihen über einander zu stellen, was bei Korbballons nie gestattet wird. Solche Holzverpackung (Kübel) für Glasballons wird neuerdings auch in Deutschland an-

gewendet. In Amerika werden cubische Kisten angewendet, durch ein eisernes Band zusammengehalten, in welche die Glasballons mit Seegras eingesetzt werden; die Kosten derselben belaufen sich auf $^1/_3$ Dollar pro Centner. In Frankreich (auch in Außig) benutzt man oft Thonkrüge von derselben Masse, aus der die Bombonnes gemacht werden; diese können in der Fabrik selbst ohne Korbverpackung aufgestellt werden, müssen aber zum Versandt ebenfalls in Körbe gepackt werden. An Ort und Stelle (in Beauvais) kosten solche Krüge von der Größe gewöhnlicher Schwefelsäureballons $1^1/_2$ Franken.

Zuweilen werden die Glasballons mit Kieselguhr umgeben, welches im Falle eines Bruches die Säure auffaugt, während sie bei Strohverpackung ausläuft und die Arbeiter verletzen oder die Eisenbahnwagen beschädigen kann. (Diese Verpackung ist besonders für Salpetersäure zu empfehlen, welche bei Berührung mit Stroh eine Entzündung veranlassen kann.)

Fig. 359.

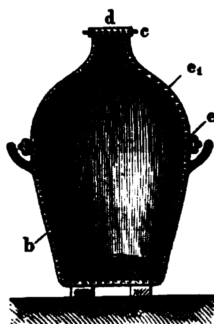
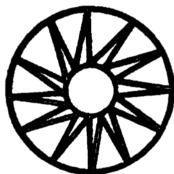


Fig. 360.



Garner's Ballonkorb (Engl. Pat. Nr. 3190, 1883) ist aus zahlreichen dünnen, elastischen Holzstäben aufgebaut. Die Basis besteht aus zwei dünnen, conischen, concentrischen Ringen, 5 bis 6 cm weit. Die Stäbe werden in gleich weiten Abständen zwischen den beiden conischen Ringen befestigt und Holzreifen werden daran auswendig und inwendig in geeigneter (aber sehr unklar beschriebener) Weise befestigt.

Schleicher (Deutsch. Pat. Nr. 18112) nimmt dicht passende Weidenkörbe, deren oberer Theil mit dem unteren durch Drahtbefestigungen verbunden und abnehmbar ist (Fig. 359).

Die Marple Chemical Company zu Marple bei Stockport verkauft „Ballonschützer" (Carboy-Protectors) von der Fig. 360 gezeigten Form, welche, oben auf den Ballon gelegt, ihn in der Art schützen, daß man ohne Bruchgefahr vier Reihen auf einander stellen kann.

Verschiedene Vorrichtungen sind zur Entleerung von Säureballons erfunden worden. Einige derselben bestehen aus eisernen Rahmen, welche zum Umkippen eingerichtet sind, andere in Apparaten, welche in dem Halse der Ballons angebracht werden und in der Art einer Laboratoriums-Spritzflasche functioniren; eine Beschreibung und Zeichnung davon haben wir schon auf S. 358 f. gegeben. Hierbei wird der erforderliche Luftdruck vermittelst einer kleinen Druckpumpe oder einer Kautschukkugel mit Tretvorrichtung hervorgebracht. Diese und weitere Vorrichtungen der Art beschreibt Oppler in seinem Berichte über die Berliner Unfall-Verhütungs-Ausstellung (Chem. Industr. 1889, S. 528).

Die Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation hat einen Apparat zum Transporte von Säureballons patentirt, bei welchem keinerlei Zug auf die Handgriffe oder andere Theile der Körbe ausgeübt wird, so daß man die Ballons selbst in schadhaften Körben handhaben kann (Deutsch. Pat. Nr. 8305; Fischer's

Jahresber. 1880, S. 236). Andere Vorrichtungen bestehen in Handwagen, auf denen man die Ballons in Ketten aufhängt (Fig. 361).

Trotz aller Vorsicht kommt es sehr häufig vor, daß die Ballonflasche einen Sprung bekommt, sei es beim Manipuliren oder beim Rütteln in den Eisenbahnwaggons, und die ausfließende Säure geht dann nicht allein verloren, sondern richtet häufig auch großen Schaden an. Die Bahnverwaltungen, Dampfschiffsgesellschaften ꝛc. nehmen daher Säuren (dies gilt natürlich von allen in Ballons versendeten Mineralsäuren) nur auf Risico des Versenders, oder zu enorm erhöhten Frachten an, befördern sie meist nur mit bestimmten Zügen, und müssen unter allen Umständen, wegen der „sperrigen" Natur der Waare, einen viel höheren Frachtsatz auf solche Ballons legen, als dem Gewichte der Waare entspricht. Ein Waggon, welchen man mit 10 Tonnen von Waaren in Fässern be-

Fig. 361.



legen könnte, nimmt nur etwa $2^1/_2$ Tonnen Schwefelsäure in Ballons auf. Es steigern sich also die Kosten für Verfrachtung in sehr hohem Grade, je mehr todtes Gewicht und Volumen man mitschicken muß, und als solches todtes Gewicht ist das Wasser zu bezeichnen, welches die 60 grädige Schwefelsäure noch im Vergleich zu 66 grädiger Säure enthält.

Auch die Kosten der Verpackung selbst kommen sehr erheblich in Anschlag; sie sind freilich ungemein verschieden, je nach dem billigeren oder theureren Bezuge von Glasballons ꝛc., dürften aber kaum unter 4 Mk. pro 100 kg Säure herabgehen, und betragen also bei 60 grädiger Säure (71° D.), welche nur 78 Proc. SO_4H_2 enthält, erheblich mehr als bei 66 grädiger Säure (84° D.) mit 93 Proc. SO_4H_2. Freilich werden die leeren Ballons meistens zurückgesendet, aber es ist dabei immer sehr viel Bruch, und auf längere Entfernungen wird die Rückfracht zu theuer.

Es geht aus Obigem hervor, daß es nur bis zu einer gewissen, nach Localverhältnissen sehr verschiedenen Entfernung lohnen wird, Schwefelsäure von nur 60° B. (71° D.) oder allenfalls 62° (75° D.) zu versenden; wenn die Entfernung größer wird, so wiegen die Mehrkosten der Verpackung und des Transportes die Extra-Concentrationskosten auf oder überschreiten sie gar, und die Consumenten ziehen es daher vor, die 66 grädige Säure zu beziehen, weil sie ihnen schließlich billiger zu stehen kommt. Es ist freilich nicht zu leugnen, daß in vielen Fällen es nur Gewohnheit, oder richtiger gesagt, Unkenntniß der Consumenten ist, welche sie bewegt, 66 grädige Säure zu beziehen, wo die 60 grädige Säure sich in der That schon billiger stellen würde.

Für große Abnehmer und besonders bei größeren Entfernungen zu Lande sind Glasballons für den Transport von Schwefelsäure fast ganz abgekommen. Schon längere Zeit wurden Blei- oder Kupfergefäße für diesen Zweck benutzt, aber diese sind durch schmiedeeiserne Gefäße, besonders „Kesselwagen", ersetzt worden. Balmain u. Menzies patentirten 1869 die Anwendung von Schmiedeeisen für diesen Zweck; doch scheint es schon vor ihnen hier und da im Gebrauche gewesen zu sein, während es erst von 1880 allgemein geworden ist. Die Säure wirkt um so weniger auf das Eisen, je stärker sie ist, aber man kann selbst Kammersäure in Eisen transportiren, vorausgesetzt, daß sie frei von Verunreinigungen, z. B. Salpetersäure, ist, und daß keine Luft zutreten kann — letzteres, weil sich Feuchtigkeit auf der Oberfläche condensirt, eine Schicht von dünner Säure bildet und an dieser Stelle das Eisen zerfrißt.

Man macht die eisernen Säurebehälter zuweilen von eckigem Querschnitt, wie gewöhnliche Frachtwagen; aber diese sind fast ganz durch cylindrische, kesselförmige Behälter von 10 Tons Fassungsraum verdrängt worden. Ein großer Vortheil der letzteren ist der, daß sie größerem Drucke widerstehen können; man kann sie daher am Verbrauchsorte mit einer Einrichtung zum Ausblasen der Säure in einen Vorrathsbehälter versehen, so daß man die Kesselwagen sofort entleeren und zurücksenden kann. Kleinere Behälter dieser Art mit 2 bis $2^1/_2$ Tons Inhalt kann man für Achsentransport benutzen.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln wird in den eisernen Kesselwagen gewöhnlich ein wenig Gas erzeugt, welches beim Oeffnen derselben ein Herumspritzen von Säure verursacht und dadurch Menschen verletzen kann. Dies wird durch eine von Vorster u. Grüneberg getroffene und von Oppler a. a. O. beschriebene Einrichtung vermieden. Oben auf dem Kesselwagen befindet sich ein Rohr und innerhalb desselben ein anderes, welches am Boden geschlossen und oben offen ist. Der so gebildete ringförmige Raum ist oben geschlossen und unten offen. Das innere Rohr hat unten seitliche Oeffnungen, durch welche das im Kesselwagen erzeugte Gas zuerst in das innere Rohr und dann nach außen entweicht, während die mitgerissene Säure sich in dem ringförmigen Raume sammelt und zurückläuft.

Wo man die Säure auf Canälen transportirt, kann man die Boote gleichfalls als Behälter einrichten, indem man sie zu diesem Behufe mit Blei füttert, welches sich hierzu besser als für Eisenbahnwagen eignet; auch Eisen kann man hierzu anwenden. Nach Kuhlmann Sohn (Soc. industr. du Nord de la France, 1878) bringt man dabei, um die unangenehmen und selbst gefährlichen

Verrückungen des Schwerpunktes bei Schwankungen des Säurespiegels zu verhindern, Längsscheidewände an, welche zu beiden Seiten einen sich nach oben

Fig. 362.

erweiternden Luftraum herstellen, und dadurch bei Schwankungen ein Umkippen unmöglich machen. Fig. 362 zeigt den Durchschnitt eines solchen Kahnes, und Fig. 363 die geringe Verschiebung seines Schwerpunktes G nach G' bei Schwankungen, gegenüber der großen Verschiebung bei einem gewöhnlichen Gefäße, wie es Fig. 364 zeigt.

Fig. 363.

Holden (Engl. P. Nr. 3805, 1877) bewahrt Säuren in hölzernen Gefäßen auf, welche (nach vorheriger Erwärmung) mit Paraffin überzogen sind. Die Fugen werden mit einer Lösung von Guttapercha in Naphta gedichtet.

Fig. 364.

Für Seetransport nimmt man meist mit Blei ausgekleidete Holzkisten; Eisen würde vermuthlich auch hier besser sein. Das hierzu angewendete Blei sollte ein wenig Antimon enthalten, um nicht durch Wasserstoffentwickelung ein Aufblasen hervorzurufen (vergl. im „Nachtrage“ über Wirkung von Schwefelsäure auf Blei).

Vorster u. Grüneberg (Deutsch. Pat. Nr. 24748) schlugen folgendes Verfahren mit besonderer Rücksicht auf Seetransport vor. Trockener und fein

gemahlener Kieselguhr wird mit einem drei- bis vierfachen Gewichte starker Schwefelsäure gesättigt. Das Product behält selbst bei einem Gehalte von 75 Proc. Säure seine Pulverform und kann in mit Blei gefütterten Eisenblechgefäßen transportirt werden. Am Verbrauchsorte wird es mit Wasser verdünnt und die Säure vom Guhr getrennt, oder es wird wie es ist verbraucht. (Dieses Verfahren hat keinen Anklang gefunden, da man die Säure ebenso gut im flüssigen Zustande in eisernen Gefäßen transportiren kann.)

White u. Rickmann (Deutsch. Pat. Nr. 45723) mischen zu ähnlichem Zwecke Schwefelsäure mit wasserfreiem Natrium- oder Magnesiumphosphat (Salzsäure mit Chlorcalcium oder Magnesiumchlorid), indem sie das Salz in der Säure durch Erwärmen auflösen und das Gemenge durch Abkühlung erstarren lassen. In vielen Fällen wird beim späteren Gebrauche das Salz nicht schaden; das Verfahren ist aber dennoch augenscheinlich nicht praktisch brauchbar.

Zwölftes Capitel.

Anordnung der Apparate einer Schwefelsäurefabrik.

Obwohl, wie es sich von selbst versteht, keine festen Regeln für die Art der Anlage einer Schwefelsäurefabrik aufgestellt werden können, so sind doch einige Bemerkungen über diesen Gegenstand erforderlich. Zunächst muß bei einem Entwurfe darauf Rücksicht genommen werden, ob die Fabrik nur Kammersäure, oder 60 grädige Säure, oder aber concentrirtere Säure liefern soll. Im ersteren Falle, also bei Düngerfabriken, Fabriken von schwefelsaurer Thonerde u. dgl. m., sind gar keine Concentrationseinrichtungen erforderlich. Früher besaßen solche Fabriken sogar keine oder nur kleine Gay-Lussac- und Gloverthürme. Aber obwohl die letzteren in diesem Falle nicht mehr starke Säure, als für den Betrieb des Gay-Lussacthurmes erforderlich ist, zu liefern brauchen, und, da sie mehr als diese Menge liefern, man sie sogar manchmal mit Wasser speisen muß, um die Säure nicht allzu stark werden zu lassen, so ist es doch im Hinblicke auf den Salpeterverbrauch, das Ausbringen an Säure und selbst das Entweichen von sauren Gasen durchaus unrichtig, ohne Gay-Lussac- und Gloverthürme, oder mit unzureichenden Apparaten der Art zu arbeiten.

Wo man eine Säure von 60 bis 62° B. (71 bis 75° D.), aber nicht von besonderer Reinheit, braucht, also allgemein zur Sulfatfabrikation und für einige andere Zwecke, kann man ohne alle Schwierigkeit vermittelst des Gloverthurmes sämmtliche erzeugte Säure auf diesen Stärkegrad bringen. Wo man aber für

den Verkauf oder für weitere Concentration in Glas oder Platina reinerer Säure bedarf, da muß man Abdampfpfannen anwenden. Man kann diese entweder durch die Abhitze der Schwefel- oder Kiesöfen heizen und sie zu diesem Zwecke über den Oefen oder auch auf dem die Röstgase zum Gloverthurme führenden Canal aufstellen; in keinem dieser Fälle wird eine besondere Grundfläche dafür erfordert. Oder aber (was freilich für alle gewöhnlichen Fälle unnöthig ist) man heizt sie durch besondere Feuerungen entweder von unten oder von oben, oder durch Dampf. In den meisten Fällen wird man dafür unterhalb der Bleikammern oder in deren unmittelbarer Nähe Platz finden.

Wo endlich ganz concentrirte Säure gemacht werden soll, kann auch dieses noch unterhalb der Kammern geschehen. Häufig, bei Glasretorten fast immer, wird jedoch ein besonderes Gebäude dafür bestimmt.

Bei den folgenden Beschreibungen und Zeichnungen wird keine Rücksicht auf die von mir selbst und Anderen vorgeschlagenen fundamentalen Aenderungen in der Art des Kammerbetriebes (S. 342 u. ff.) genommen, sondern nur die bis jetzt überall gebräuchliche Art der Erbauung von Schwefelsäurekammern angenommen. Die durch die eben erwähnten Neuerungen bedingten Aenderungen kann jeder Fachmann ohne Weiteres selbst anbringen. Es darf jedoch darauf hingewiesen werden, daß bei Anwendung von Plattenthürmen (über deren praktische Erfolge im Nachtrage nachzusehen ist) nicht nur sehr viel an Bleikammern, sondern auch an Gebäuden und Platz gespart wird.

Indem wir auf die letzte Concentration der Schwefelsäure gar keine Rücksicht mehr nehmen, sei Folgendes über die Disposition der übrigen Apparate bemerkt. Am tiefsten situirt sind immer die Kiesöfen (resp. Schwefelöfen); nur muß natürlich noch Raum zur Abfuhr der Abbrände vorhanden sein. Sie stehen also auf der Hüttensohle selbst, und im gleichen Niveau damit meist auch die Kiesbrecher, wenn solche vorhanden sind. Der Kies selbst kommt in großen Fabriken auf einer auf Böcken erbauten Eisenbahn an und wird zwischen den Böcken herab auf Lager gestürzt, um nach Bedarf zerkleinert und vor die Oefen gelegt zu werden. Da, wo die Zufuhr des Kieses ganz regelmäßig geschieht, kann man auch den Kiesbrecher so anlegen, daß die Erze aus den Eisenbahnwagen direct durch den Kiesbrecher passiren und schon zerkleinert auf der Hüttensohle anlangen; dadurch wird das Heben derselben in den Fülltrichter des Kiesbrechers erspart. Wo man mit der Hand zerkleinert, oder wo das Erz in unregelmäßigen größeren Partien auf einmal anlangt, geht dieses nicht gut an.

Ungebrochener Kies, namentlich kupferfreier, kann ohne großen Schaden im Freien lagern; nach dem Brechen soll er aber immer vor dem Regen geschützt sein. Er wird unmittelbar nachher gesiebt und das Grobe und der Staub besonders gelagert und über eine Brückenwage weg den Brennern zugeführt. Fast immer finden die Operationen des Kiesbrechens, Siebens und das Lagern der gebrochenen Kiese in dem Raume unter den Bleikammern statt. Bei größerer Höhe dieses Raumes liegen auch die Kiesöfen (und Schwefelbrenner) selbst unterhalb der Kammern; anderenfalls sind sie in einem besonderen, fast immer unmittelbar an die Kammern anstoßenden Raume erbaut. Etwaige Kühlcanäle ziehen sich dann an einer Seite der Kammern entlang, oder sind auch auf deren

Decke angebracht. Wenn die Oefen unter den Kammern angebracht sind, so muß der Raum zwischen den äußeren Kammerpfeilern durch eine leichte, durchbrochene Wand ausgefüllt werden, um den Wind von den Kiesöfen abzuhalten.

Die Salpeteröfen sind meist am Ende der Brennerreihe angebracht und als Fortsetzung derselben gebaut.

Auch die Dampfkessel finden sich öfters unter den Kammern angebracht; besser jedoch legt man sie in einem anstoßenden Gebäude an, einmal, um durch den aus dem Sicherheitsventile ausblasenden Dampf nicht die Zimmerung des Kammerbodens zu beschädigen, zweitens um das Eisenblech des Kessels nicht der zufällig heruntertropfenden, über die Heber überfließenden Säure &c. auszusetzen. Auch wird dann bei einer Explosion der Schaden nicht ganz so schlimm werden, als wenn die Kessel unter den Kammern ständen.

Da also die Kiesöfen auf der Hüttensohle stehen, die Kammern ohnehin immer erhöht fundirt sind, und das Gasrohr auch immer in den Obertheil der Kammer einmündet, so ist jedenfalls stets ein ziemlich hoch aufsteigendes Gasrohr erforderlich, und dadurch der Bedingung des Zuges Genüge geleistet.

Wenn nun aber ein Gloverthurm vorhanden ist, so muß dieser zwischen die Kiesöfen und Kammern eingeschaltet werden. Zuweilen ließ man früher einige Kiesöfen ohne Verbindung mit dem Gloverthurme, um durch ihre Hitze einen Salpeterofen zu betreiben und die Salpetergase direct in die erste Kammer zu schicken; dies thut man jetzt selten oder nie, sondern es folgt auf die Reihe sämmtlicher Kiesöfen eines Systemes der Salpeterofen und dann der Gloverthurm; wo man flüssige Salpetersäure anwendet, fällt der Salpeterofen eben einfach weg. Der Gloverthurm selbst muß jedenfalls so aufgestellt sein, daß seine Basis etwas höher als die Decke des Gascanals über den Oefen liegt. Man kann dann das Röstgas bis zu dem Thurme in horizontaler Richtung führen; gewöhnlich läßt man aber das Gasrohr etwas höher aufsteigen und dann mit leichter Neigung sich nach dem Thurme zu senken, so daß etwa hineinspritzende Säure nach dem Thurme zurückläuft. Gewöhnlich werden die Höhen des Gloverthurmes und der Kammer so eingerichtet, daß das aus dem Thurme austretende Gas in die Kammer unterhalb der Decke eintreten kann. So bekommt man guten Zug in die Kammer, unter der Voraussetzung eines gehörigen Abzuges am Austrittsende. Wo das nicht der Fall ist, bringt man den nöthigen Zug zuweilen dadurch hervor, daß man das Gas in einem sehr hohen Gloverthurme, oder aber in einem besonderen, vom Thurme ausgehenden Rohre in die Höhe steigen und es dann wieder in die Kammerdecke hinabsteigen läßt (S. 390 und 413). Letzteres ist in den hier gegebenen Zeichnungen dargestellt. In äußersten Fällen muß man Injectoren oder Ventilatoren zur Verstärkung des Zuges anwenden (S. 388). Umgekehrt finden sich an einigen Orten die Kammern so hoch aufgestellt, daß die Decke des Gloverthurmes noch unter dem Boden der Kammern liegt, so daß man die Kammersäure direct in den Thurm laufen lassen kann und ihre Hebung erspart; dies findet sich in englischen Fabriken und zu Oker.

Die Kammern selbst sind, wie früher erwähnt, so angelegt, daß ihre Böden entweder genau in derselben Horizontalebene liegen, oder so, daß die folgenden Kammern immer etwa 3 bis 8 cm höher als die vorhergehenden liegen; größerer

Fall ist nicht nöthig, wenn auch aus localen Ursachen oft vorhanden. Aus den Kammern geht nun das Abzugsrohr in den Gay-Lussacthurm, welcher nur ausnahmsweise so hoch fundirt werden kann, daß dieses Rohr nicht abzusteigen braucht, was freilich jedenfalls vorzuziehen ist, wenn die Niveauverhältnisse es gestatten. Auch ist, wenn möglich, dafür zu sorgen, daß ein längerer Kühlcanal zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussacthurme eingeschaltet werden kann.

Jedenfalls aber sollte man darauf sehen, den Gay-Lussac- und Gloverthurm in eine Gruppe zu vereinigen, an deren Fuß dann die nöthigen Säurebehälter, Luftpumpe, Druckkessel *c. angebracht sind; dies erleichtert ihre Bedienung ganz ungemein. In großen Fabriken mit mehreren Kammersystemen vereinigt man dagegen lieber mehrere Gloverthürme und jedenfalls mehrere Gay-Lussacthürme zu einer gemeinschaftlichen Gruppe.

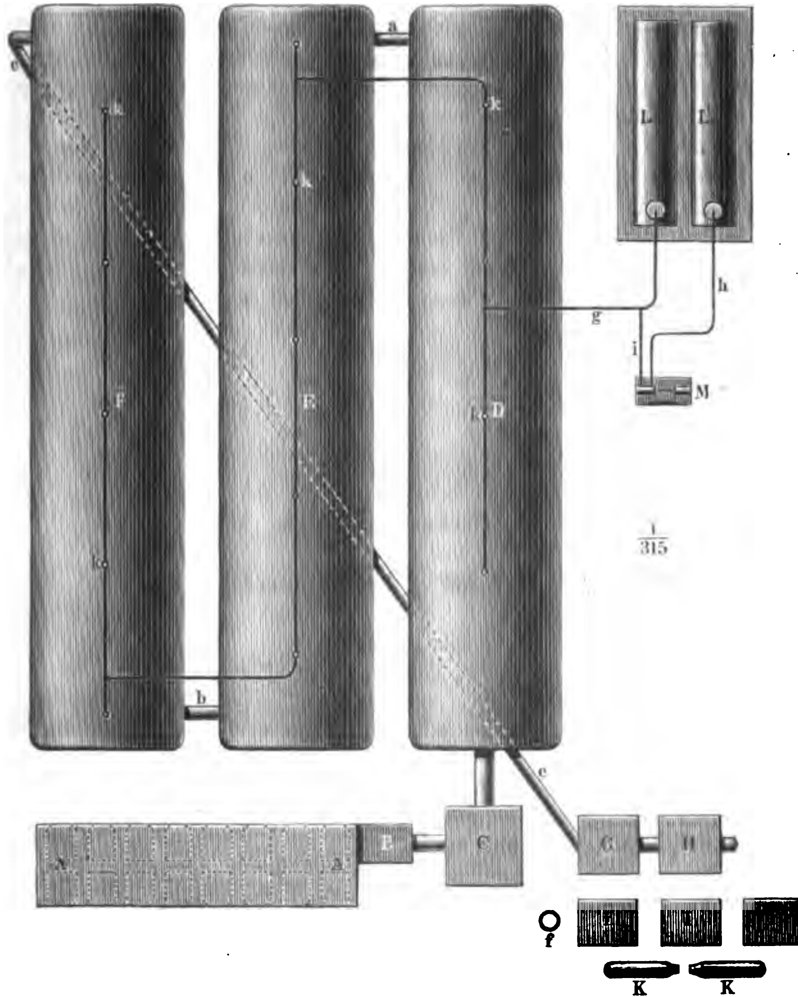
Obwohl es selbstredend unmöglich ist, für alle Fälle einen Plan aufzustellen, nach dem eine Schwefelsäurefabrik gebaut werden soll, so sei doch eine zweckmäßige Anordnung für eine solche in Fig. 365 und Fig. 366 gegeben. Es ist dabei auf die Concentration der Schwefelsäure bis 66° B. (84° T.) keine Rücksicht genommen; wenn diese in Platin, Gußeisen oder nach Keßler (S. 675 u. f.) vorgenommen wird, so erfordert sie wenig Raum und kann leicht untergebracht werden. Es ist ferner, um die Zeichnung recht deutlich zu machen, nicht angenommen, daß die Kiesöfen *c. unter den Kammern angebracht seien; man wird auch ohnehin diesen Raum zur Lagerung von Pyrit, Kohlen, Ballons *c. gut verwerthen können, und man wird andererseits, wenn seine Benutzung für die Oefen und anderen Apparate gewünscht wird, die Disposition leicht danach ändern können.

Die Einzelheiten der Kammern sind hier nach dem auf dem Continent am weitesten verbreiteten Systeme angegeben, also mit wirklichen Kammerhäusern, von deren Dachgebälk die Kammerdecke mittelst Eisenstangen herabhängt (S. 324), und mit mehreren von oben eintretenden Dampfstrahlen. Die Kammern sind auf gußeiserne Pfeiler gestellt, von denen eine Anzahl zugleich als Träger für das Dach des Hauses benutzt werden. Auch der Gay-Lussac- und Gloverthurm sind auf Eisenpfeiler gestellt, welche mit Querträgern und T-Eisen überdeckt sind; die letzteren bilden eine zusammenhängende Stütze für den Thurmboden. Bei dem Gloverthurme ist auch eine äußere Bleipfanne *l* angebracht, welche den inneren Boden vor mechanischer Abnutzung schützt und durch das in ihr enthaltene Wasser sowohl das Blei wie auch die Säure abkühlt.

Fig. 365 zeigt einen Situationsplan in Umrissen, Fig. 366 einen Aufriß in größerem Maßstabe, theils von außen, theils im Durchschnitt gesehen. In beiden Figuren bedeuten gleiche Buchstaben Gleiches. *AA* sind die Kiesöfen, in diesem Falle als Stückkiesöfen gezeichnet, statt deren man selbstredend Feinkiesöfen einsetzen kann. Die Oefen sind in einer Doppelreihe angelegt. Pfannen sind auf denselben nicht angebracht, was auch nicht nöthig ist, wo sämmtliche Säure zur Fabrikation von Dünger oder Sulfat und für viele andere Zwecke bestimmt ist; wo man reinere Säure braucht, kann man Bleipfannen in der S. 604 ff. beschriebenen Art darauf stellen. Auf die Kiesöfen folgt der Salpeterofen *B*, welcher natürlich bei Speisung mit flüssiger Salpetersäure fortfällt.

Dann folgt der Gloverthurm C, dessen untere Hälfte mit Ziegeln, die obere mit Steinzeugschalen oder Cylindern gefüllt ist. Das Gas geht jetzt in die erste Kammer D, dann in die zweite E und in die dritte F; die Verbindungsröhren sieht man bei a und b. Aus F geht das Gas durch das lange, mit der Laterne d

Fig. 365.



versehene Rohr cc nach den beiden Gay-Lussacthürmen G und H, und schließlich durch das Rohr e nach dem zum Kamin führenden Hauptcanal. III sind Behälter für Kammersäure, Nitrose und Gloverthurmsäure, KK Säuredruckkessel. f ist die Kühlvorrichtung für den Gloverthurm. LL' sind die Dampfkessel zur Speisung der Bleikammern und der Luftpumpe M; nach der hier gegebenen

Anordnung arbeitet der Kessel L mit Niederdruck und sendet den Dampf d
das Rohr g direct in die Kammern, während der Kessel L' mit höherem D
arbeitet und den Dampf durch das Rohr h für die Luftpumpe M liefert;
Abdampf von derselben geht durch i in das Rohr g und wird so ebenfalls
die Kammern ausgenutzt. Die Vertheilung des Dampfes in den Kamm
erfolgt durch die Hähne kk.

Die meisten der in Fig. 366 gegebenen Einzelheiten erklären sich s
Die Zeichnung ist im Maßstabe 1 : 63 gemacht und kann als Grundlage
wirkliche Projecte dienen, da nur einige der kleineren Einzelheiten, wie die Me
stärke u. s. w., übertrieben groß angegeben sind. Die Anordnung ist der
daß die Dampfkessel, Thürme, Säurebehälter u. s. w. auf der einen Seite
gebracht sind, und mithin ein zweites Kammersystem mit seinen Oefen au
anderen (im Grundriß der rechten) Seite gebaut werden kann, wobei man
selben Kessel, Säurebehälter und Druckkessel verwendet und die neu nothw
werdenden Thüren mit denjenigen des ersteren Systems in eine Reihe br
was die Beaufsichtigung sehr erleichtert und an Arbeit spart.

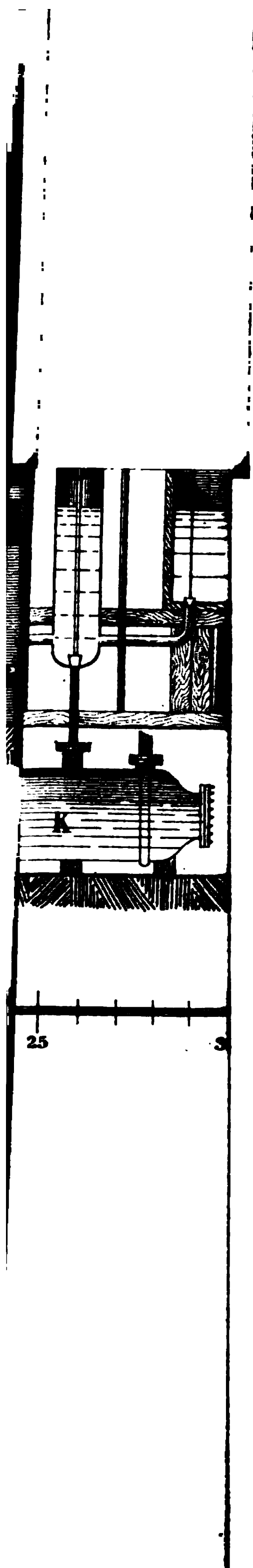
Dreizehntes Capitel.

Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation.

Es kommen für die Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation folg
Factoren in Anschlag:

- die Kosten des Rohmateriales (Schwefel oder Pyrit),
- der Verbrauch von Salpeter,
- derjenige von Kohlen,
- der Arbeitslohn,
- die Abnutzung der Apparate,
- Capitalzinsen, Generalkosten ꝛc.,
- das Ausbringen an Schwefelsäure.

Es sei zunächst der Salpeterverbrauch und das Ausbringe
sprochen. Es muß freilich von vornherein darauf hingewiesen werden, da
Vergleichung der Angaben aus verschiedenen Quellen ganz ungemein da
erschwert wird, daß ganz verschiedene Grundlagen der Berechnung angeno
werden. Die Einen rechnen sämmtlichen in der Beschickung enthaltenen Schwef
Anderen nur denjenigen Antheil, welcher wirklich verbrannt ist, indem der i


K
25

Rückständen enthaltene Schwefel nicht berücksichtigt wird. Diese Art der Berechnung ist zwar in der Theorie viel rationeller, in der Praxis aber weniger brauchbar als die erstere; man weiß nämlich doch ganz genau, wie viel Pyrit und wie viel Schwefel darin man in die Oefen einbringt, aber da der Gehalt der Rückstände an Schwefel wechselt, so weiß man nicht genau, wie viel verbrannt ist. Ferner handelt es sich doch nicht allein darum, wie der Kammerproceß selbst, sondern auch darum, wie der Röstproceß geführt worden ist, von welchem der größere oder geringere Gehalt an Schwefel in den Abbränden abhängig ist. Wir werden also im Folgenden alle Angaben, soweit es aus den Quellen ersichtlich ist, auf den in der Beschickung enthaltenen Schwefel zurückführen. Der Natronsalpeterverbrauch wird dann entweder in Procenten von reinem $NaNO_3$, oder in Procenten von käuflichem Natronsalpeter angegeben, und bei dem letzteren entweder 95-, 96- oder 97 procentige Waare zu Grunde gelegt; auch hier also wieder eine, freilich nicht so bedeutende Quelle von Unsicherheit und Abweichungen. 100 Theilen Natronsalpeter entsprechen immer 63,53 Thle. N_2O_5 oder 74,12 Thle. NO_3H oder 134,76 Thle. Salpetersäure von 37° B. (34,5° D.) (bei 15° gemessen).

Am schlimmsten steht es mit der Berechnung der producirten Schwefelsäure. Nicht nur wird diese einmal auf 50grädige (53° D.), ein anderes Mal auf 60grädige (71° D.), ein drittes Mal auf käufliche 66grädige, ein viertes Mal auf wirkliches Monohydrat berechnet, sondern die Berechnung geschieht nach höchst abweichenden, oft ganz falschen Tabellen (s. oben S. 106) und oft wird gar nicht angegeben, ob unter 66grädiger Säure solche von 93 bis 94 Proc., oder „wirkliche 66grädige Säure" von 96 bis 98 Proc., oder wirkliches Hydrat SO_4H_2 verstanden sei. Im Folgenden soll, soweit es möglich ist, den Quellen zu folgen, alles auf die einzig rationelle Grundlage, nämlich auf Monohydrat (SO_4H_2), bezogen werden. Sehr häufig berechnen solche Fabriken, welche gar keine Schwefelsäure verkaufen, und alle solche zur Sulfatfabrikation verwenden, ihr Ausbringen nur indirect nach der Quantität des damit zersetzten Kochsalzes, nach mehr oder weniger willkürlichen festen Annahmen über die pro Einheit des Salzes verbrauchte Menge von Schwefelsäure. Als solche Einheit wird z. B. in einigen der größten englischen Fabriken, welche mit Sulfatflammöfen arbeiten, 81,33 Thle. SO_4H_2 auf 100 Thle. Kochsalz angenommen. Nun braucht man aber z. B. bei Muffelöfen entschieden weniger Schwefelsäure als bei Flammöfen, und doch nimmt eine große Fabrik im Elsaß bei Muffelöfen nur 74 Proc. 66grädige Säure (84° D.) auf das Sulfat = 85,8 Proc. 66grädige Säure oder 80,8 Proc. wirkliches SO_4H_2 auf das Kochsalz an, was obiger Zahl fast gleich kommt. Hierdurch kommt wieder Unsicherheit in die Berechnung. Consequentermaßen ist man denn neuerdings in den englischen Fabriken dazu übergegangen, die Schwefelsäure ganz zu überspringen und das Ausbringen von Sulfat auf den verbrannten Pyrit, resp. den darin enthaltenen Schwefel, als allein maßgebend anzusehen. Natürlich läßt sich dies aber nur da thun, wo sämmtliche erzeugte Säure für die Sulfatfabrikation angewendet wird.

Oft wird auch nicht erwähnt, ob der zur Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Antheil von Schwefelsäure, welcher die Fabrik in Gestalt

von saurem Natriumsulfat verläßt, mit eingerechnet worden sei; wo es möglich war, es zu verfolgen, ist im Folgenden dieser Antheil mit berechnet worden.

Selbstverständlich ist in dem Folgenden nicht Alles enthalten, was sich in der Literatur an Angaben der betreffenden Art zerstreut findet; doch genügt jedenfalls das Mitgetheilte, um ein Urtheil über die Sachlage zu gewinnen.

I. Verbrauch von Natronsalpeter

(vergl. auch die Angaben im sechsten Capitel, S. 341).

1. Bei Anwendung von Rohschwefel.

a) Ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

Auf 100 Theile beschickten Schwefels:

6 bis 9 Theile nach Knapp (Chem. Technol. 1866, **1**, **2**, 298). Mindestens 6, bisweilen 7,5 Thle. nach Schwarzenberg (S. 400). 6 bis 8 Thle. nach Payen (1877, **1**, 322). 7 bis 8 Thle. nach Scheurer-Kestner (Wurtz, Diction. de Chim. **3**, 158). 8 bis 9 Thle. nach Richardson und Watts (Chem. Technol. **3**, 318). 10 Thle. nach Wright (Chem. News **16**, 93). Die meisten der im englischen amtlichen Berichte für 1888 aufgezählten Werke verbrauchten 9 bis 10 Thle.

b) Mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

4 bis 5 Thle. nach Knapp (a. a. O.). 3 Thle. nach Schwarzenberg (S. 401). 5 Thle. nach Payen (S. 322). 3 bis 4 Thle. nach Scheurer-Kestner (a. a. O.). In mehreren von mir im Jahre 1890 besuchten amerikanischen Fabriken wurden 3 Thle. verbraucht.

2. Bei Anwendung von Pyrit.

a) Ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

In den Okerhütten 1857: 14,4 Thle. auf 300 concentrirte Säure (nach Knapp, S. 344). In den Okerhütten 1859 bis 1863 13,4 Thle. auf 300 concentrirte Säure (nach Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., **6**, 298). Nach Schwarzenberg (S. 432) 10 Thle. auf 100 Schwefel im Pyrit. Nach Payen (S. 322) 9 bis 11 Thle. Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) 12 bis 14 Thle. Nach Wright (s. o.) in verschiedenen Fabriken bei Pyrit von 45 bis 50 Proc.: 8,5 Thle.; bei solchem von 30 bis 45 Proc.: 10 bis 12 Thle.; bei 35 Proc.: 12,5 Thle.; bei einem nicht gut reparirten Systeme im ersten Jahre 9,31, im zweiten 9,84, im dritten 10,02 Thle. Nach Gossage (bei Richardson und Watts, S. 317) 13,3 Thle. für 30 proc. inländischen Kies. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers 10,8 Thle.; nach denen von

Nachbarfabriken 10,5 bei Schlich, 9,4 bei Stufferz, alle drei für 40- bis 50 proc. Kies geltend. Nach Privatnachrichten in französischen Fabriken pro 100 kg 50grädiger Säure 1,5 bis 1,97 kg guter Natronsalpeter, oder auf 100 Thle. des angewendeten Pyrites (52,12 kg von 44,44 Proc. Schwefelgehalt), 2,9 bis 3,8 kg oder auf 100 Thle. Schwefel 6,5 bis 8,5 kg. (Diese Zahlen scheinen viel zu günstig zu sein, namentlich im Vergleich zu den aus derselben Quelle stammenden Zahlen für Fabriken, welche mit Gay-Lussac arbeiten.) Vergl. auch unten Naville's Zahlen (S. 699).

b) Mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

Nach Schwarzenberg (S. 432) 5 Thle. Nach Payen (S. 322) 7 Thle. Nach Scheurer-Kestner 7 bis 8 Thle.; bei höheren Thürmen weniger (a. a. O.). Nach Glover (mit Anwendung seines Thurmes) 3,8 Thle. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers bei nicht ganz zureichendem Absorptionsraume 3,5 bis 4,5 Thle.; bei Betriebsstörungen, schlechtem Zustande der Kammern ꝛc. bis 6, selbst 7 Thle. Nach dem von ihm eingesehenen Fabrikationsbuche eines der größten und besten Schwefelsäurefabrikanten (im Jahre 1875) 3,57 Thle. (mit Gay-Lussac und Glover). Nach K. Walter (früher in Ruysbroek bei Brüssel) 0,7 Thle. für 100 Thle. 66grädige Säure = 2,04 Thle. auf 100 Schwefel in 44 proc. Pyrit. In den Okerhütten nach Bräuning 1877 bei schwefelreicheren Erzen 3,75 bis 4,5 Thle., bei bleiischen und melirten Erzen 4,5 bis 6 Thle. auf 100 Schwefel. Nach Privatnachrichten aus französischen Fabriken pro 100 kg 50grädiger Säure 0,9 bis 1,24 kg, pro 100 kg Pyrit 1,73 bis 2,38 kg, pro 100 kg chargirtem Schwefel 3,85 bis 5,37 kg Salpeter. Nach selbst gesammelten Notizen von 1878 in deutschen Fabriken mit Gloverthurm, auf 100 Schwefel 2,3 bis 3,1 Salpeter, ohne Gloverthurm 3,5 bis 4 Salpeter; in englischen Fabriken, sämmtlich mit Gloverthurm (es wurden nur die besten besucht); in Lancashire braucht man häufig 5 Proc. (vergl. die Tabelle im sechsten Capitel, S. 341), fast genau 3 Proc., bei Anwendung von extra großen Gay-Lussacthürmen (S. 465) 2,2 Proc.; in französischen Fabriken mit Gloverthurm 2,7 Proc., ohne Gloverthurm 4,2 bis 4,7 Proc. des chargirten Schwefels.

In den letzten Jahren habe ich viele Angaben gesammelt, wonach gut geführte englische Fabriken 2,5 bis 3,5 Thle. verbrauchen. In einer Fabrik wollte man gar nur 6,75 kg Salpeter auf 1000 kg Schwefelkies, also weniger als 1,5 Proc. des Schwefels brauchen, mit nur wenig über 1 cbm Kammerraum für 1 kg Schwefel und einem Ausbringen von 2075 kg 96 proc. Sulfats auf 1000 Pyrit.

Eine sehr gut geführte deutsche Fabrik, welche besonders große Absorptionsapparate und 1 cbm Kammerraum besitzt, verbraucht nur 1,8 bis 2,2 Proc. $NaNO_3$ auf 100 verbrannten Schwefel.

Im Winter wird immer etwas weniger Salpeter als im Sommer gebraucht. Ein irgend erheblicher Unterschied für Anwendung von Salpetersäure oder von Salpeter kann nicht constatirt werden; eher scheint der Vortheil auf Seiten des Salpeters zu liegen, wenn man nicht die Salpetersäure als solche, sondern den zu ihrer Fabrikation angewendeten Salpeter zur Vergleichung heranzieht.

II. Ausbringen an Schwefelsäure (SO_4H_2).

(Theorie = 306,25 Theile auf 100 Schwefel.)

1. Aus Rohschwefel.

Nach Knapp (S. 343) zwischen 290 bis 300, im Mittel 296 Theile; 300 nicht selten, 290 schon ungünstig, die Zahlen beziehen sich nur auf den verbrannten Schwefel, sowie auch jedenfalls die folgenden.

Nach Schwarzenberg (S. 402) 297 Thle. SO_4H_2 = 319,35 Thle. Säure von 66° B. oder 93 Proc. SO_4H_2.

Nach Payen (1877, 1, S. 321) „gewöhnlich 296 bis 300 Thle.; man hat selbst die theoretische Quantität erhalten“ (??!). Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) 290 bis 300 Thle.

In einigen von mir 1890 besuchten amerikanischen Fabriken wurde das Ausbringen = 305 Thle. H_2SO_4 angegeben, was nur auf unrichtigen Tabellen beruhen kann.

2. Aus Pyrit.

In den Okerhütten 1857 auf 1,89 Ctr. Erz 1 Ctr. Säure von 66° (Knapp, S. 344); 1859 bis 1863 1,729 Ctr. Erz auf 1 Ctr. Säure von 66° (Muspratt-Stohmann 6, 298; genauere Tabellen auch daselbst, S. 273). 1877 wurden nach Bräuning aus 100 Schwefelkies 160 Thle. Kammersäure von 50° B. erhalten; aus 100 schwefelreichen Kupfererzen 140 bis 150 Thle., aus 100 melirten Erzen 90, aus 100 Bleierzen 70 Thle. Kammersäure. Der Schwefelrückhalt beträgt bei den (stets etwas bleiglanzhaltigen) Kiesen 6 Proc., bei den übrigen Erzen 10 bis 12 Proc.

In vier belgischen Fabriken 1854 (officieller Bericht) auf 100 beschickten Schwefel im Pyrit: 242, 237, 259 und 238 Thle. SO_4H_2. Dagegen waren dieselben Fabriken durch verbesserte Einrichtungen im Jahre 1874 dahin gekommen (nach Chandelon, in Wagner's Jahresber. f. 1874, S. 274) folgende Ergebnisse zu erzielen: 87,81 — 92,17 — 85,50 — 89,30 Proc. der theoretischen Quantität oder 268,8 — 282,4 — 261,8 — 273,5 Säure SO_4H_2 auf 100 S.

Nach Schwarzenberg (S. 433) in den besten französischen Fabriken auf 100 Schwefel in der Beschickung 258,7 Thle., auf 100 wirklich verbrannten Schwefel 283,43 Thle. SO_4H_2. Genau dieselbe Angabe findet sich bei Payen S. 322 mit dem Bemerken, daß man für gewöhnlich auf 100 kg 46 proc. Pyrit 110 bis 115 Säure erhalte (= 239,1 bis 250 Thle. SO_4H_2 auf den Schwefel). Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) solle man aus dem wirklich verbrannten Schwefel des Pyrits dieselbe Ausbeute wie bei Rohschwefel erlangen, also 290 bis 300 Thle. (?). Nach Wright erhält man aus reichem

spanischem Kiese 82 bis 84 Thle. des Schwefels als Säure; von dem Verluste von 16 bis 18 Proc. kommen 4 bis 5 Proc. auf den Schwefel in den Abbränden, 12 bis 13 Proc. auf sonstige Verluste. Dies entspricht einem Ausbringen von 251 bis 257,25 SO_4H_2 auf 100 Schwefel in der Beschickung (augenscheinlich mit einem ungenügenden Kammersysteme). Ein ungenannter Chemiker in den Chem News **14**, 22 giebt das Ausbringen aus 30 proc. irländischem Kies auf 82 bis 81,1 Proc. des theoretischen an (einschl. Verlust in den Abbränden).

Nach Ermittelungen des Verfassers theils aus eigener Erfahrung, theils aus den von ihm eingesehenen Fabrikationsbüchern großer englischer Fabriken (wobei jedoch die Menge der Schwefelsäure fast immer nur nach der des damit zersetzten Kochsalzes berechnet war, vgl. oben): a) 238,5 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel bei Anwendung von 40 proc. Pyritschliech in Muffelöfen. b) 240,0 mit 42 proc. Stuffkies, beides ohne Gay-Lussacthurm. c) 263,2 (eigene Erfahrung mit Gay-Lussacthurm, aber bei großen Betriebsstörungen). d) 272 bis 275 (eigene längere Erfahrung mit einem Glover- und einem nicht ganz zureichenden Gay-Lussacthurme). e) 276,4 (Durchschnittsertrag einer der größten und besten nordenglischen Fabriken, welche mit Gay-Lussac- und Gloverthurm arbeitet und 301,55 Ertrag auf den wirklich verbrannten Schwefel rechnet). f) Nach Privatmittheilungen (1878) aus verschiedenen der besten deutschen und französischen Fabriken, welche, auf gleiche Größen reducirt, merkwürdig übereinstimmen: 270 bis 272 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel, oder 285 bis 290 auf den verbrannten Schwefel. Namentlich in wärmeren Himmelsstrichen ist das Ausbringen, auch bei zureichendem Kammerraume, im Sommer stets etwas geringer (ca. 3 Proc.) als im Winter.

Der Kohlenverbrauch für Kammerdampf allein beträgt 16,3 kg auf 100 kg SO_4H_2 im Durchschnitt von acht französischen Fabriken, welche ohne Gloverthurm arbeiten; in einer englischen Fabrik mit Gloverthurm, aber einschl. des Dampfes für die Luftpumpe, also einschließlich der Concentration bis 60 bis 62° B., betrug das Jahresmittel 17,5 kg auf 100 kg SO_4H_2.

Andere, theils höhere, theils niedrigere Angaben finden sich im Folgenden.

Naville (in der französischen Bearbeitung dieses Handbuches **1**, 413) macht folgende Angaben über französische Werke aus der Zeit vor 1880:

	Verbraucht auf 100 Thle. erzeugter H_2SO_4				H_2SO_4 erzeugt	
	Pyrit		Salpeter	Kohlen	auf 100 Thle. S	pro cbm in 24 Stunden
	Thle.	Proc. S	Thle.	Thle.	Thle.	
a	73,00	49,5	1,45	19,0	277	ca. 1,5
b	88,50	42,3	2,70	12,2	267	1,58
c	92,00	41	3,14	13	265,2	2,10
d	95,2	40	2,96	12	262,4	1,60
e	100,00	40	3,10	12	250	1,58
f	93,00	40	2,75	11—12	268,5	1,28

a) Etagenofen, Gay-Lussac- und Gloverthurm.
b) Olivier-Perret's Ofen, keine Thürme.
c) Desgleichen. Man bemerke das etwas kleinere Ausbringen und den größeren Salpeterverbrauch in Folge geringeren Kammerraumes.
d) Geringhaltiger Kies, kleine Fabrik, keine Thürme. Jahresdurchschnitt.
e) Dieselbe Fabrik während des heißesten Monats.
f) Dieselbe Fabrik, als man weniger Pyrit für denselben Kammerraum verbrannte.

Sorel bemerkt, daß diese Zahlen Naville's nicht den Ergebnissen der besten französischen Fabriken entsprechen. Bei einem der Apparate zu L'Oseraie betrug in den ersten zehn Monaten nach Inbetriebsetzung, wobei man noch die Thürme mit Säure und die Kammern mit Salpeter versehen mußte, das Ausbringen 143,3 H_2SO_4 auf 100 Thle. 50 proc. Kies, mit einem Salpeterverbrauche von 1,03 auf 100 H_2SO_4 und einer Durchschnittserzeugung von 3,359 kg H_2SO_4 auf 1 cbm. Am Ende desselben Jahres machte derselbe Apparat 4,128 kg pro Cubikmeter. Das Ausbringen war 148,81 kg H_2SO_4 auf 100 kg 50 proc. Kies, wobei 0,8 Proc. Schwefel in den Abbränden blieb. Dies bedeutet 301,2 H_2SO_4 auf 100 verbrannten Schwefel, und 0,75 Salpeter auf 100 H_2SO_4, oder 2,26 Chilisalpeter auf 100 verbrannten Schwefel.

Diese Zahlen, welche aus sehr guter Quelle (den Büchern der Gesellschaft von Saint-Gobain) stammen, sind allerdings erstaunlich günstig, ganz abgesehen von dem merkwürdig kleinen Kammerraume; eine Erklärung dafür, gegenüber den Ergebnissen anderer recht gut geleiteter Fabriken, kann ich nicht geben.

Kienlen (Monit. Scient. 1889, p. 1238) giebt folgende Zahlen über die in den besten Fabriken im Jahre 1889 geleistete Arbeit. Bei gutem Kies und richtig gebauten Apparaten ist das Ausbringen auf 100 Thle. verbrannten Schwefel 295 Thle. H_2SO_4. 100 Thle. Kies lassen etwa 68 Thle. Abbrände mit einem Durchschnittsgehalte von 1 Proc. Schwefel. Bei Erz von Saint-Bel mit 51,5 Proc. Schwefelgehalt geben 100 Thle. Kies 2,95 × (51,5 — 0,68) = 150 Thle. Schwefelsäuremonohydrat, entsprechend einem Ausbringen von 291 H_2SO_4 auf 100 in der Beschickung enthaltenen Schwefel. Der Verlust von 15,25 Thln. oder 4,97 Proc. H_2SO_4 vertheilt sich wie folgt:

Proc. Schwefel als Schwefelsäure erhalten . . .	95,03
„ „ in den Austrittsgasen verloren . .	3,65
„ „ „ „ Abbränden verloren . . .	1,32
	100,00

Der Durchschnittsverbrauch an Salpeter beträgt in den besten Fabriken 0,90 auf 100 S_2HO_4 = 1,35 auf 100 Pyrit oder 2,60 auf den Beschickungsschwefel und zwar selbst bei „Intensivbetrieb“, wo man aus 1 cbm Kammerraum in 24 Stunden 3,5 bis selbst 4 kg H_2SO_4 herausbekommt.

Im Folgenden kann ich, durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. O. Güssefeld, die Betriebsresultate der Fabriken von Emil Güssefeld in Hamburg und Kastrup (bei Kopenhagen) mittheilen, welche ich aus den mir vorliegenden

Originalausweisen der sechs Jahre 1884 bis 1889 ausziehe. Diese Aufstellungen gewähren gleichzeitig ein recht gutes Beispiel davon, wie derartige Angaben über Betriebsergebnisse zusammengestellt werden sollten.

A. Hamburger Fabrik.

Verwendeter Schwefelkies: Rio Tinto.

Durchschnitt der jährlich verbrannten Menge	2775,6	Tons,
„ des Schwefelgehaltes im Kies	48,8	Proc.,
„ der Menge des Schwefels im verbrauchten Kies	1354,6	Tons,
„ der erzeugten Menge von 50 gräd. Schwefelsäure (53° D.)	6322,2	„
Dieselbe auf H_2SO_4 umgerechnet	3948,2	„
Schwefel in der erzeugten Säure enthalten	1290,0	„
„ verloren	64,6	„
Procent des Schwefels in den Abbränden verloren[1])	2,69	Proc.,
Proc. des S verloren im Kammerproceß	2,03	„
„ „ S „ „ Ganzen	4,71	„
95 proc. Cilisalpeter verbraucht im Ganzen	50,9	Tons,
„ „ „ in Proc. des Schwefels	3,75	Proc.,
„ „ „ „ „ von 50 gräd. Säure	0,80	„
Wirkliches H_2SO_4 erzeugt auf 100 Kies	142,5	„
„ „ „ „ 100 Schwefel	291,9	„

B. Kastruper Fabrik.

Schwefelkies verbrannt (Jahresdurchschnitt)	1896,2	Tons,
Schwefelgehalt des Kieses „	49,2	Proc.,
Menge des im Kiese enthaltenen S (Jahresdurchschnitt)	932,8	Tons,
„ der erzeugten 50 gräd. Säure (53° D.)	4215,2	„
Dieselbe umgerechnet auf H_2SO_4	2534,5	„
Schwefel in der erzeugten Säure enthalten	860,2	„
„ verloren im Ganzen	71,9	„
„ „ in den Abbränden	6,85	Proc.,
„ „ im Kammerprocesse	0,90	„
„ „ „ Ganzen	7,75	„
95 proc. Chilisalpeter verbraucht (Durchschn.)	22,92	Tons,
„ „ „ auf 100 S	2,41	Proc.,
„ „ „ „ 50 gräd. Säure (53° D.)	0,50	„
Wirkliches H_2SO_4 erzeugt auf 100 S	282,9	„
Kohlen verbraucht (Jahresdurchschnitt)	309,4	Tons,

[1]) Unter der Annahme von 70 Thln. Abbrände auf 100 frisches Erz; Schwefelgehalt der Abbrände 2,8 bis 4,0 Proc.

Hierzu wird die Bemerkung gemacht, daß die Irrthümer, welche durch Ungenauigkeit in der Inventur, in den Tabellen u. s. w. entstehen können, den Gesammtbetrag um nicht mehr als 4 Thle. H_2SO_4 auf 100 S verändern können, so daß z. B. die Minimalmenge der in der Hamburger Fabrik erzeugten Schwefelsäure möglicherweise statt 291,9 nur 288 Thle. auf 100 S, aber nicht darunter, sein kann.

Die Verluste beim Schwefelsäurebetriebe. Die Ursachen des Verlustes an Salpeterverbindungen sind früher (S. 569) ausführlich besprochen worden. Es sind:

1. Verlust an in die äußere Luft geführten Salpetergasen.
2. Die in der Kammersäure enthaltenen Stickstoffverbindungen.
3. Die zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirten Salpetergase.

Der Verlust an Schwefelsäure selbst, welcher auch in den besten Fabriken mehrere Procent des in Arbeit genommenen Schwefels beträgt, rührt von folgenden Ursachen her:

1. Unvollkommene Verbrennung des Schwefels (Verlust in den Abbränden). Dieser ist früher ebenfalls besprochen worden (S. 212 ff.). Bei Rohschwefel ist dieser Verlust höchst unbedeutend, bei Schwefelkies ist er um so größer, je ärmer die Erze sind, und er schwankt auch sehr stark nach der Construction der Oefen und der Sorgfalt, mit der sie betrieben werden, von 1 bis 10 Proc. und mehr Schwefel auf 100 Kies, oder 2 bis 30 Proc. des Gesammtschwefels. Ein Theil des Schwefels wird übrigens auch oft als solcher sublimirt, findet sich in den Röhren und in der Schwefelsäure selbst und ist factisch immer als Verlust zu betrachten.

2. Verluste an schwefliger Säure durch Undichtheiten der Brenner, Röhren, Kammern etc. Durch schlechten Zug kann viel Verlust entstehen, indem die Thüren der Kiesöfen, Salpeteröfen etc. fortwährend ausblasen. Schlechte Verbindungen von Röhren etc., namentlich aber zu weit getriebene Abnutzung der Kammern führen zu großen Verlusten. Der Verfasser hat Kammern gesehen, welche ihm nach ihrem endlichen Stillstande im Inneren das Bild des gestirnten Himmels darboten, durch die unzähligen kleinen Löcher in ihrer Decke, und Wright (Chem. News **16**, 93) hat unabhängig davon genau denselben Vergleich gemacht. Viele Fabrikanten haben keinen Begriff von den großen Verlusten, welche sie auf diesem Wege erleiden, indem sie aus höchst übel angebrachter Sparsamkeit eine Kammer zu lange gehen lassen und nur durch Flicken nachzuhelfen suchen. Wright fand bei einem Kammersysteme, welches drei Jahre lang ohne genügende Reparaturen gehen mußte:

	Salpeter für 100 Thle. verbrannten Schwefel	cbm Kammerraum pro kg Schwefel tägl.	Factisches Ausbringen (Theorie = 100)
Erstes Jahr	9,31	1,150	81,5
Zweites Jahr	9,84	1,073	75,4
Drittes Jahr	10,02	1,017	68,4

3. Verluste an SO_2 durch unvollkommene Umwandlung in Schwefelsäure. Ein sehr kleiner Theil dieser SO_2 kann in der Kammer-

säure aufgelöst bleiben, wenn keine Stickstoffsäuren im Ueberschusse sind; der größte Theil nicht in Schwefelsäure umgewandelter schwefliger Säure entweicht aus dem Kamine in die äußere Luft. Der Grund davon kann liegen in unregelmäßiger Fabrikation überhaupt; in Mangel an Salpeter; in unzureichendem Kammerraume; in unzureichendem Zuge ꝛc., wie es früher ausführlich erörtert worden ist. Bei Nichtvorhandensein eines Gay-Lussacthurmes sind die Verluste aus dieser Quelle fast immer viel größer, als wenn ein solcher vorhanden ist, aus früher gegebenen Gründen. Die sehr abweichenden Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure erklären sich zum großen Theile allein hieraus.

Kostenaufstellungen für Schwefelsäurefabrikation.

1. Aus Schwefel.

Zu Marseille 1867 (nach Kerl-Stohmann 6, 190):

1000 kg Schwefel	170,00 Francs,
75 „ Natronsalpeter à 40 Francs .	30,00 „
100 „ Steinkohle	2,50 „
Arbeitslöhne	4,00 „
Generalkosten	6,50 „
	213,00 Francs
Ausbringen: 4000 kg Säure von 53° B., welche also etwa kosten 5,32 Francs die 100 kg . . . . =	212,80 Francs.

In Amerika (New York und Philadelphia) nach den „Mineral Resources of the United States“ für 1886, p. 671:

1 Ton (2000 Pfd.) Rohschwefel (98 Proc.).	19,00 Doll.,
50 Pfd. Chilisalpeter	1,25 „
5 Ctr. Kohlen	1,00 „
Arbeitslohn	2,25 „
Aufsicht und Verwaltung	2,00 „
Reparaturen	0,50 „
Capitalzins (für 20 Tons Säure täglich) .	4,60 „
Ausbringen: 4½ Tons Säure von 50° B. (53° D.) = ...	30,60 Doll.
1 Ton dieser Säure kostet also	6,80 „

[Mithin kostet also 1 Ton wirkliches H_2SO_4 im Zustande von Kammersäure 10,60 Doll. oder etwa 50 Mk.]

Die folgende Kostenaufstellung für Säure aus Rohschwefel, bezogen auf eine im Jahre 1888 betriebene amerikanische Fabrik, verdanke ich einer durchaus zuverlässigen Quelle.

Verarbeiteter Rohschwefel, 1 637 127 Pfd.	19070,00 Doll.
Salpeter, 91 057 Pfd.	1858,00 „
Schwefelsäure, 60° B. = 71° D. (zur Zersetzung des vorigen), 80 380 Pfd.	402,00 „
Arbeitslohn für Fabrikation und Reparaturen . . .	2096,81 „
Büreaukosten	3100,00 „
Kohlen, 454 Tons	463,00 „
Oel, Werkzeuge u. s. w.	240,00 „
Materialien für Reparaturen	688,00 „
Abschreibung auf Gebäude, Oefen und Kammern zu 50 Cents auf jede erzeugte Ton Säure	1721,00 „
Desgl. auf Maschinen, Kessel u. s. w. zu 10 Cents .	344,00 „
Versicherung	775,00 „
Capitalzins, 6 Proc. auf 60 000 Doll.	3600,00 „
Grundrente	204,00 „
Erzeugte Säure 60° B. (71° D.), 6 885 373 Pfd. =	34 561,81 Doll.

Also Kosten von 100 Pfd. (= 45,3 kg) Säure, 60° B. (71° D.) 50,2 Cents.

NB. Da das nebenbei erhaltene Bisulfat dort gar keinen Handelswerth hat, so ist dafür nichts abgezogen. Der auffällig hohe Salpeterverbrauch wurde durch einen zu kleinen Gay-Lussacthurm veranlaßt.

2. Aus Pyriten.

In Belgien 1867 nach Lacroix (Muspratt-Stohmann, S. 189):

1000 kg Pyrit von 35 Proc. Schwefel	35,00 Francs
42 „ Natronsalpeter à 38 Francs pro 100 kg	15,96 „
150 „ Kohlen à 12 Francs pro 1000 kg . .	1,80 „
Arbeitslöhne	3,00 „
Generalkosten, Reparaturen ꝛc.	3,00 „
	58,76 Francs
Ausbringen: 1365 kg Säure von 53° B. (58° D.); kosten also 4,30 Francs die 100 kg . .	58,69 Francs.

In Frankreich 1876 nach Favre (Monit. Scient. 1876, p. 273):

640 kg Pyrit von 35 bis 40 Proc. à 30 Francs pro 1000 kg	19,20 Francs
18 „ Natronsalpeter à 38 Francs pro 100 kg . . .	6,84 „
30 „ Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) zur Zersetzung des Nitrats à 30 Francs die 1000 kg	1,20 „
80 „ Kohlen à 30 Francs die 1000 kg	2,40 „
Brechen des Kieses und andere Handarbeit	3,26 „
Reparaturen und Generalkosten	5,00 „
	37,90 Francs.
Davon geht ab für 20 kg saures Natriumsulfat zu 5 Frcs. die 100 kg	1,00 Francs
Kosten von 1000 kg Säure von 50° B. (53° D.) =	36,90 Francs.

(Die Grädigkeit ist nach Vauquelin und D'Arcet berechnet, und entspricht 66 bis 66,45 Proc. SO_4H_2.)

In England (nach des Verfassers eigener Veröffentlichung, Dingl. polyt. Journ. **214**, 472) Kosten pro Ton (1016 kg) von Schwefelsäurehydrat (SO_4H_2).

a) Aus 40 proc. belgischem Pyritschlich im Muffelofen:

1,048 Tons Pyrit à 16 Sh. 8 D.		17 Sh.	5,600 D.
0,022 „ Natronsalpeter à 15 Sh. der Centner		6 „	7,200 „
0,557 „ Kohlen à 4 Sh. 6 D.		2 „	6,079 „
Diverse Utensilien, Reparaturmaterialien		3 „	5,586 „
Löhne, a) reguläre		6 „	2,186 „
b) außerordentliche (Reparaturen ꝛc.)		1 „	7,044 „
	1 Pfdstrl.	17 Sh.	9,695 D.
Davon ab Werth des Natriumbisulfats	— „	1 „	1,200 „
	1 Pfdstrl.	16 Sh.	8,495 D.

= 3,67 Mk. für 100 kg SO_4H_2.

b) Aus norwegischem und westphälischem Stückkies (ohne Gay-Lussac-apparat):

0,9795 Tons Pyrit (enthaltend 0,4165 Tons Schwefel) à 1 Pfdstrl. 3 Sh. $6\frac{1}{2}$ D.	1 Pfdstrl.	3 Sh.	— D.
0,0393 Tons Salpeter à 16 Pfdstrl.	— „	12 „	7 „
0,1250 „ Kohlen à 4 Sh.	— „	— „	6 „
Löhne	— „	7 „	5 „
Materialien, Reparaturen ꝛc.	— „	2 „	— „
	2 Pfdstrl.	5 Sh.	6 D.
Abzüglich Werth des $NaHSO_4$	— „	1 „	6 „
	2 Pfdstrl.	4 Sh.	— D.

= 4,4 Mark für 100 kg SO_4H_2.

c) Aus kupferhaltigem norwegischem Pyrit (mit Gay-Lussac- und Gloverthurm), Calculation 1873:

0,838 Tons Pyrit (mit 0,380 Tons Schwefel) à 1 Pfdstrl. 5 Sh. 6 D.	1 Pfdstrl.	1 Sh.	4,428 D.
0,0172 Tons Natronsalpeter à 12 Pfdstrl.	— „	4 „	1,536 „
0,171 Tons Kohlen à 10 Sh.	— „	1 „	8,520 „
Arbeitslohn für den Betrieb selbst	— „	6 „	9,520 „
Reparaturen (Lohn und Materialien)	— „	— „	10,464 „
Erneuerung der Kammern (repartirt)	— „	1 „	—
	1 Pfdstrl.	15 Sh.	10,468 D.

oder 3,602 Mark die 100 kg SO_4H_2.

Anmerkung. Die Kohlen schließen nicht den zum Heben der Säure gebrauchten Dampf ein, welcher aus einem anderen (Hochdruck-) Kesselsysteme entnommen wurde, während für den Kammerdampf ein besonderer Niederdruckkessel vorhanden war.

d) Aus kupferhaltigem spanischem Kies 1876:

0,758 Tons Pyrit (mit 0,364 Schwefel) à 19 Sh.	14 Sh.	4,80	D.
0,0145 „ Salpeter à 11 Pfdstrl.	3 „	2,28	„
0,250 „ Kohlen à 4 Sh.	1 „	0,00	„
Arbeitslohn für den Betrieb	3 „	6,00	„
Reparaturen	0 „	6,00	„
Erneuerung der Kammern (repartirt)	1 „	0,00	„
1 Pfdstrl.	3 Sh.	7,08	D.

oder 2,374 Mark die 100 kg SO_4H_2.

Die Säure wird in allen obigen Fällen als 59- bis 60grädige Säure gewonnen; die Concentrationskosten finden sich im elften Capitel besonders berechnet.

Kosten der Schwefelsäure in einer mitteleuropäischen Fabrik (1874).

50 Centner Pyrit à 2,25 Francs	112,50	Francs
3,40 „ Salpetersäure à 22,30 Francs	75,82	„
4 Arbeiter à 3,50	14,00	„
Diverse Unkosten	3,80	„
Generalkosten [1])	38,00	„
Nothwendige Bedürfnisse	4,00	„
Unterhalt	14,00	„
105 Centner Schwefelsäure von 50° B. (53° D.)	262,12	Francs
1 „ „ „ „ „	2,50	„

F. Curtius (Chem. Ind. 1879, S. 187) macht ausführliche Angaben über die Kosten in seiner eigenen Fabrik, welche 9/10 aller Säure als solche verkaufte. Die Kammersysteme hatten je 3000 cbm Inhalt ohne Glover- und Gay-Lussacthürme; die Kammersäure war 51° B. (54,5° D.) stark und wurde durch Dampf auf 60° B. (71° D.) gebracht. Der Kies war bis 1876 westphälischer Stückkies von 42 bis 44 Proc., von 1876 bis 1879 spanischer Stückkies von 46 bis 49 Proc. Alle Zahlen beziehen sich auf 1000 kg Schwefelsäure von 60° B., aber ausschließlich Verpackung und Transport. Im Folgenden sind nur die Maxima, Minima und arithmetischen Mittel (alle in Reichsmark) der 14 Jahre von 1865 bis 1878 angegeben.

	Minimum	Maximum	Mittel
1. Arbeitslohn	5,36	8,48	6,55
2. Generalkosten	3,40	4,73	4,23
3. Handlungskosten	1,98	2,77	2,32
4. Reparaturen	3,31	9,31	5,93
5. Abschreibungen	2,24	3,72	2,83
6. Capitalzinsen	3,11	4,25	3,56
Summa	19,40	33,26	25,42
7. Extra-Anlagekosten	0,00	6,63	1,61
Arbeitstage des Kammerraumes	304,4	352,4	329,4

[1]) Scheint Kohlen einzuschließen.

[Diese Beträge sind weit höher, als die in vollkommen zuverlässiger Weise anderweitig erhaltenen Angaben und müssen daher nicht normale Verhältnisse obgewaltet haben. Man vergleiche namentlich die jetzt folgenden neuen Aufstellungen.]

Folgende Kostenaufstellung bezieht sich auf die Ergebnisse zweier deutschen Fabriken, für welche ich von der ersten Quelle (den Eigenthümern) die aus den Büchern direct entnommenen Zahlen beibringen kann. Allerdings stammen die drei ersten Beträge (also die Materialien) aus einer, und die übrigen Beträge aus einer anderen Fabrik, aber da ich beide auf 1000 H_2SO_4 verrechnet habe, so stellt das Ganze eine durchaus authentische Kostenberechnung für das Jahr 1889 vor.

Kosten von 1000 kg wirklichem H_2SO_4, in Form von 60grädiger Säure, in Deutschland 1889.

702 kg 47 proc. Kies zu 1,50 Mk. pro 100 kg . .	10,53	Mk.
13,1 kg Chilisalpeter zu 20 Mk. pro 100 kg . .	2,62	"
132 kg Kohlen zu 1 Mk. pro 100 kg	1,32	"
Arbeitslohn für Fabrikation	3,36	"
Reparaturen an Gebäuden und Apparaten	1,81	"
Generalkosten und Verwaltung	2,56	"
Abschreibung	3,00	"
	25,20	Mk.

[Verpackung ist hierbei nicht einbegriffen, ebenso wenig Capitalzinsen.]

Nach Sorel stellten sich im November 1885 die Kosten der der Gesellschaft Saint-Gobain gehörigen Fabrik L'Oseraie wie folgt:

	Mengen		Preis	Betrag		Insgesammt	
	im Ganzen kg	auf 100 kg Säure kg	Frcs.	im Ganzen Frcs.	auf 100 kg Frcs.	im Ganzen Frcs.	auf 100 kg Frcs.
Aufsicht	—	—	—	285,00	0,03	1 484,70	0,16
Arbeitslohn	—	—	—	1199,70	0,13		
Pyrit	374 550	42,00	26,00	9738,30	1,09	11 191,96	1,25
Salpetersäure 36° B. (33° T.)	5 409	0,61	26,58	1455,66	0,16		
Kohlen	87 850	9,85	21,50	1888,75	0,22	1 888,75	0,22
Beleuchtung	—	—	—	302,20	0,04	770,70	0,09
Verschiedenes	—	—	—	30,00	—		
Arbeit fremder Maschinen .	—	—	—	438,50	0,05		
Reparaturen	—	—	—	587,75	0,07	587,75	0,07
Generalkosten und Unvorhergesehenes	—	—	—	631,00	0,07	631,00	0,07
						16 554,86	1,86
Abzügl. Abbrände	258 500	28,98	3,00	775,50	0,09	775,50	0,09
Erzeugte Säure 50° B. (53° B.)	891 821	—	—	—	—	15 779,36	1,77
Gleich wirkl. H_2SO_4 . . .	557 288	—	—	—	—	—	2,83

[Dieser Kostenpreis von 2,83 Frcs. pro 100 kg H_2SO_4 = 2,29 Mk. kommt dem soeben aus deutschen Fabriken für 1889 ermittelten sehr nahe, wenn man von letzteren die in Obigem nicht berechnete Abschreibung abzieht; übrigens sind in der obigen Aufstellung, die ich nicht abändern wollte, einige kleine Rechenfehler, die den wirklichen Kostenpreis auf 2,81 Frcs. bringen.]

Auf 100 kg 50 proc. Kies wurde erzeugt 148,81 H_2SO_4.

Chilisalpeter verbraucht auf 100 H_2SO_4 : 0,74,
" " " 100 Pyrit : 1,1.

Zu den erwähnten Kosten muß man noch Abschreibung auf die unten angegebenen Anlagekosten hinzuziehen, nämlich $^1/_{20}$ des Kostenpreises jährlich auf Gebäude, $^1/_{10}$ auf Oefen, Kammern, Thürme u. s. w., $^1/_5$ auf Kessel und Maschinen, insgesammt 31 647 Frcs. oder 0,527 Frcs. auf 100 kg H_2SO_4 für die vier ersten Jahre, 0,39 für das fünfte bis neunte Jahr, 0,09 Frcs. vom 10. bis 20. Jahre. [Der vom fünften Jahre an gerechnete Betrag für Amortisation scheint viel zu gering, da doch die Maschinen, Kessel, Kammern, Oefen etc. nach einiger Zeit einer Totalerneuerung bedürfen, deren Betrag in der Abschreibung mit enthalten sein muß.]

Sorel macht folgende Angaben über die wirklichen Anlagekosten des Systems D zu L'Oseraie, abgesehen vom Werthe des Grund und Bodens:

1. Gebäude.	
Kammerhaus (massiv)	50 700,90 Frcs.
Ofenhaus (massiv)	15 147,15 "
Kesselhaus "	9 269,10 "
Fundamente und Zimmerwerk für Glover- und Gay-Lussacthürme	14 604,35 "
Hauptzugcanal	3 940,55 "
Kamin (40 m hoch, 2 m innere Weite)	13 088,35 "
	106 750,40 Frcs.
2. Apparate.	
Kiesöfen	31 686,70 Frcs.
Gloverthurm	26 188,75 "
Kammern (4500 cbm)	74 131,80 "
2 Gay-Lussacthürme, 20 m hoch	22 804,10 "
Austrittsrohr	6 157,15 "
Dampfröhren	4 541,25 "
Säurebehälter und Druckkessel	15 144,55 "
Werkzeuge	943,05 "
	181 597,35 Frcs.
3. Dampfkessel und Maschinen.	
2 Dampfkessel mit Einmauerung	21 267,60 Frcs.
1 Luftpumpe mit Rohrleitung	9 167,15 "
1 Wasserpumpe mit Rohrleitung	7 114,55 "
1 Ventilator und Maschine dafür	3 192,50 "
	40 741,80 "
Alles zusammen	329 089,45 Frcs.

Mit diesem Apparate kann man jährlich 6000 Tons concentrirte Säure bei „Intensivbetrieb" machen, d. h. mit einem Kammerraume von nur 0,7 bis 0,75 cbm pro Kilogramm täglich beschickten Schwefel. Dies wird durch die ungewöhnliche Größe der (entsprechend theueren) Salpeter-Wiedergewinnungsapparate ermöglicht. Hätte man diese von der sonst üblichen Größe gemacht, so hätte man etwa 38000 Frcs. an Anlagekosten erspart, hätte aber dann bei dem gewöhnlichen Kammerraume von etwa 1,3 cbm nur 3600 Tons Säure im Jahre fabriciren können.

Aus einer der allerersten englischen Fabriken habe ich folgenden unbedingt authentischen Auszug aus dem Fabrikationsbuche für das am 31. December 1889 endigende Jahr erhalten:

Eine Ton wirkliches Monohydrat (H_2SO_4) im Zustande von Säure von 1,74 specif. Gew. verbrauchte im Durchschnitte des ganzen Jahres:

14,12 Ctr. Pyrit zu 11,8 Sh. pro Ton . .	—	Pfdstrl.	8 Sh.	4,0 D.
27,06 Pfd. Chilisalpeter zu 9 Pfdstrl. 9 Sh. pro Ton	—	„	2 „	3,4 „
5,30 Ctr. Kohlen zu 5 Sh.	—	„	1 „	3,9 „
Arbeitslohn für Fabrikation	—	„	3 „	3,7 „
Lohn und Materialien für Reparaturen . .	—	„	4 „	4,1 „
Generalkosten und Verwaltung	—	„	2 „	1,0 „
Verschiedenes	—	„	1 „	4,4 „
		1 Pfdstrl.	3 Sh.	0,5 D.

oder etwa 24 Mark.

Der Kies war spanischer mit 49,55 Proc. Schwefel im Durchschnitt. Das Ausbringen an H_2SO_4 war 286 Thle. auf 100 gekauften, oder genau 300 auf 100 wirklich verbrauchten Schwefel (nach Kolb's Tabelle). Der Kammerraum betrug ein wenig über 1 cbm pro Kilogramm Schwefel.

Für Amerika stellen sich nach der United States Mineral Resources für 1886, S. 671, die Kosten von Pyritsäure wie folgt:

$2^1/_2$ kleine Tons (zu 2000 Pfd.) 46 proc. Pyrit	11,50	Doll.
60 Pfd. Chilisalpeter	1,50	„
5 Ctr. Kohlen	1,00	„
Arbeitslohn	3,00	„
Aufsicht und Verwaltung	2,00	„
Reparaturen	0,50	„
Capitalzinsen auf 100000 Doll. zu 10 Proc.	6,15	„
Ausbringen $4^1/_2$ Tons Säure von 60° B. (71° D.) . .	25,75	Doll.
Kosten pro 2000 Pfd. „ „ „	5,50	„

Vierzehntes Capitel.

Nebenproducte der Schwefelsäurefabrikation.

Das wichtigste Nebenproduct ist da, wo kupferhaltige Pyrite verarbeitet werden, eben das Kupfer selbst, zugleich mit dem dabei gewonnenen Eisenoxyd, häufig auch Silber; darüber wird später ausführlich gehandelt werden. Bei nicht kupferhaltigen Pyriten wird dagegen nur ausnahmsweise das Eisen und das Zink derselben gewonnen. Es ist natürlich hier nur die Rede von solchen Metallen, deren Gewinnung nicht Hauptzweck des ganzen Processes ist.

Außerdem kann man als Nebenproducte der Schwefelsäurefabrikation anführen: Thallium, Selen.

Die Abbrände von nicht kupfrigem Kies (vergl. über Zusammensetzung derselben oben S. 214 f. und unten) werden häufig zum Aufschütten von Wegen gebraucht, und geben recht feste, trockene und gleichmäßige Wege, welche sich freilich bald zu Staub zerfahren und dann bei nassem Wetter sehr kothig sind. Außerdem wird durch den Regen aus ihnen Eisen- und Zinksulfat ausgelaugt und kann in benachbarte Brunnen gelangen (Sarrazin, Arch. d. Pharm. **209**, 418).

Zur Absorption von Schwefelwasserstoff sind diese Abbrände oft in Vorschlag gebracht worden, und sollen (nach der Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe **1**, 70) als Reinigungsmasse für Leuchtgas und zur Desinfection von Abtrittsgruben wirklich einige Verwendung gefunden haben. In ausgedehntem Maßstabe wird dies schwerlich der Fall sein, da diese Abbrände lange nicht so energisch absorbirend auf H_2S wirken, wie gefälltes Eisenhydroxyd oder Raseneisenstein, und die Reinigungsapparate daher enorm groß gemacht werden müßten. Eher scheint noch dauernden Erfolg zu versprechen die a. a. O. erwähnte Verwendung bei der Fabrikation von Eisenvitriol, zur Neutralisation der bei der Oxydation bituminöser Schiefer der Braunkohlenformation entstandenen Schwefelsäure, wozu man bisher Eisen benutzte.

Auch auf nassem Wege hat man damit [oder mit „purple ore" (s. unten)] Schwefelalkalien zersetzen wollen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen ist dies möglich nach Glühen des Eisenoxyds mit Soda, wobei ein Eisenoxydnatron (Natriumferrit) entsteht, welches sehr energisch auf Lösungen von Schwefelalkalien wirkt. Hierauf beruhen u. a. die Sodafabrikationsverfahren von Arrot und Ellershausen (vergl. zweiten Band).

Eisen. Früher konnte man die Abbrände von (nicht kupferhaltigem) Pyrit nicht zur Darstellung von Eisen benutzen, weil sie wenigstens 4 Proc. Schwefel und häufig noch mehr enthielten. Zu den ersten Versuchen der Verwerthung solcher Abbrände in der Eisenindustrie gehört der von der Gesellschaft St. Gobain gemachte. Diese stellte schon 1873 zu Wien Eisen aus nichtkupfrigen Pyritrückständen aus, deren vollständige Entschwefelung durch wiederholte Röstung in dünnen Schichten im Perret'schen Ofen erzielt worden war. Zu diesem Zwecke wird abwechselnd je eine Platte dieses Ofens mit Abbränden und eine andere mit frischem Feinkies beschickt: die bei der Verbrennung des Feinkieses sich entwickelnden heißen Gase bestreichen dann die mit den Abbränden bedeckten Platten und bewirken eine Nachröstung (Hofmann's amtl. Bericht 1875, **1**, 164).

Seit jener Zeit ist in Behandlung von Pyrit, sowohl in Stücken als in Pulverform, großer Fortschritt gemacht worden, und es gelingt dessen Entschwefelung bis zu weit höherem Grade, aber natürlich nur dann, wenn das Erz rein ist, d. h. wenig oder kein Schwefelzink und Schwefelblei enthält. Man kann solche reine Erze in Stücken bis auf 2,5 oder selbst 2 Proc., und in Pulverform sogar bis unter 1 Proc. Schwefel in den Abbränden ausbrennen, und kann in diesem Falle die letzteren wie gewöhnliche (ziemlich unreine) Eisenerze verhütten. Bei dem schönen Schwefelkies von Aguas Teñidas (S. 38) kann man selbst den Stückkies bis auf 1 Proc. Schwefel und noch darunter abrösten.

Um das abgeröstete Erzklein in größeren Mengen im Hohofen verhütten zu können, ohne ihn zu verstopfen, hat man sehr häufig versucht, es mit verschiedenen Materialien einzubinden, jedoch ohne großen Erfolg. Ein neueres englisches Patent von J. Cahen (10. Juni 1875) soll wiederum das Gleiche bewirken; er formt die Abbrände mit Theer, Torf und Kalkstein zu passenden Klumpen, welche im Hohofen niedergeschmolzen werden; das erhaltene Eisen soll außergewöhnlich rein sein, indem der Schwefel von dem Kalk aufgenommen wird, und der Torf zur Bildung von sich verflüchtigendem Phosphorwasserstoff beiträgt (?). Auch J. L. Bell bindet das Erzklein mit Kalk ein, läßt die daraus geformten Ziegel oder Klumpen durch Erhärten des Kalkes Consistenz annehmen und verwendet sie dann im Hohofen. Alle solche künstliche Conglomerate werden bei dem großen Drucke im Hohofen doch bald zermalmt und wirken nicht viel besser als das pulverförmige Erz.

Der Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein (deutsch. Pat. Nr. 61061) läßt die aus Kiesabbränden dargestellten Preßsteine sintern, um sie besser verhütten zu können. Die gepreßten, noch feuchten Briquettes werden in einem Brennofen aufgestellt, dessen Sohle durch darunter angebrachte Canäle mittelst Gasfeuerung (z. B. von Gichtgas) geheizt wird; die Flamme geht dann in den Ofenraum hinein und direct durch die Steine hindurch. Die Hitze wird weiter durch zwei Koksfeuer gesteigert, deren Flamme ebenfalls direct durch die Steine hindurch streicht, und wird schließlich bis auf Weißgluth gebracht. (Näheres Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 186).

Richter (Dingl. polyt. Journ. **199**, 292; Wagner's Jahresber. f. 1871, S. 21) verfolgte die Anwendung der Pyritabbrände in einem Kokshohofen durch die Analyse aller in Frage kommenden Producte. Wenn der Beschickung auf

38 gerösteten Magneteisenstein und $1^1/_2$ Blackband noch 25,5 Kiesabbrände von der auf S. 215 gegebenen Zusammensetzung, also mit 4,35 Proc. SO_3 und 1,53 S in anderer Form, und 35 Kalkstein beigegeben wurden, so fiel unter besonders günstigen Verhältnissen ein Roheisen von nur 0,022 Proc. Schwefel; bei minder garem Gange des Ofens jedoch (Abnahme der Temperatur im Schmelzraum), obwohl auf 53,5 andere Eisenerze nur 12 Kiesabbrände und 33,5 Kalkstein genommen wurde, zeigte das Roheisen 0,049 — 0,088 — 0,096 — 0,224 Proc. Schwefel. Bei einer dritten Gattirung von 19,2 Kiesabbränden, 46,5 anderen Eisenerzen, 30,1 Kalkstein und 4,2 Kapselscherben schwankte der Schwefelgehalt des Eisens von 0,033 bis 0,060 Proc., bei noch weiterem Zusatze von 3,77 Proc. Kapselscherben kam er auf 0,110 bis 0,146 Proc. In die schwefelärmeren Eisensorten ging immer eine große Menge Silicium ein, bis zu 3,485 Proc.

Die Abbrände von der Röstung des Schwelmer Kieses (vergl. S. 26) sollen namentlich ein vorzügliches Mittel zur Darstellung von Bessemerroheisen abgeben, da sie äußerst wenig Phosphor und Kupfer enthalten, welcher letztere für die Qualität des Stahles sehr schädlich ist. Nach F. Schmidt (Berg- und hüttenmännische Zeitung 1878, S. 68) hatten Rückstände von Schwelmer Kies folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	90,547	65,056 Fe
Eisenoxydul	0,520	
Doppelt Schwefeleisen	0,574	
Schwefelblei	0,142	
Schwefelkupfer	0,026	
Manganoxydul	0,463	
Thonerde	1,448	
Kalk	0,388	
Magnesia	0,220	
Schwefelsäure	1,110	
Phosphorsäure	0,035	
Kieselsäure	3,447	
Wasser	0,897	
	99,817	

Paur (Deutsch. Pat. Nr. 8730) behandelt die gemahlenen Abbrände mit einer Lösung von übermangansauren Alkalien, durch welche Natriumsulfat und MnO_2 entstehen sollen. Das erstere wäscht man aus, und der Rückstand giebt dann ein manganhaltiges, schwefelfreies Eisenerz (das wohl recht theuer käme!).

Arnois (Amer. Pat. Nr. 413 428) will Pyritabbrände dadurch in eine brauchbare Malerfarbe umwandeln, daß er sie bei dunkler Rothgluth in einer oxydirenden Atmosphäre mit einem Gemische von Calciumcarbonat und Kochsalz in verschiedenen Verhältnissen behandelt. [Vermuthlich ließen sich auch andere der bekannten Verfahren zur Behandlung von Colcothar (15. Capitel) hier anwenden, aber nur bei sehr reinen Pyriten, wie bei dem von Aguas Teñidas, wird man ein für solche Zwecke hinreichend reines Product erhalten.]

A. und P. Buisine (Compt. rend. 1892, **115**, 51) finden (wie schon längst vorher Cl. Winkler, vergl. Capitel 15), daß sich Pyritabbrände leichter als gewöhnlich angenommen in Ferrisulfat umwandeln lassen, nämlich durch Mengen mit der nöthigen Menge von Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) und Erhitzen auf nicht über 300° C. Die entstehende graue Masse ist kaum löslich in Wasser, wird aber leicht löslich durch Hydratisirung bei etwas erhöhter Temperatur. Das entstehende Product ist für viele Zwecke als äußerst billiges Ferrisalz direct anzuwenden, oder kann durch Digestion mit metallischem Eisen in Eisenvitriol umgewandelt werden. — Auch Eisenchlorid läßt sich leicht darstellen, indem man die Salpetersäuredämpfe aus Sulfatöfen in Cylinder, die mit Abbränden beschickt sind, streichen läßt, wobei sie unter Temperaturerhöhung absorbirt werden.

Zink. Zinkhaltigen Kies, z. B. denjenigen von Meggen, kann man in den Pyritöfen nie so gut wie reines Erz entschwefeln, da das Zinksulfat zu seiner Zersetzung zu große Hitze beansprucht. Die Abbrände von solchen Erzen enthalten sowohl zu viel Schwefel, als auch zu viel Zink, als daß sie ohne besondere Behandlung zur Entfernung dieser Beimengungen in der Eisenindustrie verwerthet werden könnten. Hierauf bezieht sich das Verfahren von P. W. Hofmann zur Verwerthung der Abbrände von Meggener Schwefelkies (Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure **18**, 521). Er fand, daß sich diese sehr schwer entschwefeln ließen, und daß dies von einem Zinkgehalte herrühre, welcher manchmal bis 6 Proc. steigt. Das Zink ist in den Abbränden als Sulfat enthalten, welches sich bekanntlich erst in sehr hoher Temperatur zersetzt. Man kann den Zinkvitriol daraus durch methodische Auslaugung mit Wasser von 40° gewinnen, aber verunreinigt mit Eisenvitriol und daher schwer verkäuflich; dagegen gelingt die Lösung sämmtlicher Schwierigkeiten, wenn man den Laugen von 1,25 Volumgewicht für jedes Aequivalent der darin enthaltenen Schwefelsäure ein Aequivalent Kochsalz zusetzt und auf 30° erwärmt, wodurch man Laugen von 1,38 Volumgewicht erhält; beim Erkalten krystallisirt Glaubersalz in solchen Massen aus, daß es alle Unkosten deckt. Die Mutterlauge enthält Chlorzink mit mehr oder weniger Kochsalz, Eisenvitriol, Zinkvitriol und Glaubersalz. Beim Eindampfen auf 54° B. = 1,60 Volumgewicht scheiden sich aber sämmtliche fremde Salze aus, und es bleibt Chlorzink zurück, mit nur Spuren von Sulfaten und Eisen, welches in fester oder flüssiger Form in den Handel gebracht wird, namentlich zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen. Die Rückstände vom Auslaugen der Sulfate &c. werden aus den Auslaugekästen entfernt und einige Tage zum Trocknen an der Luft liegen gelassen, wobei sie zum großen Theile in Staub zerfallen; beim Durchwerfen durch ein Sieb findet man, daß das Durchfallende fast schwefelfrei ist, während die gröberen zurückbleibenden Stücke noch viel Schwefel (jedenfalls als Monosulfuret) enthalten. Die Gewinnung des Chlorzinks wird schon fabrikmäßig betrieben; die Eisenrückstände können bei günstigen Transportverhältnissen ebenfalls im Hohofen verwendet werden. In Außig verarbeitete man früher den auf ganz ähnliche Weise gewonnenen rohen Zinkvitriol durch Zusatz von Chlorcalcium (von der Schwefelregeneration aus

Sodarückstand) auf gefällten Gyps für Papierfabriken und Chlorzink. Diese Fabrikation hat jedoch schon längere Zeit, wesentlich aus Mangel an Absatz, aufgehört.

Creutz (Chem. Ind. 1883, S. 258) giebt an, daß das Verfahren von Hofmann keine weitere Verbreitung erlangt habe, weil die Reaction nicht so glatt vor sich gehe, als dies dort hingestellt sei. Das in der Chlorzinklauge zurückbleibende Natriumsulfat ist bei der Verwendung zur Imprägnirung von Holz schädlich. Ebensowenig konnte man durch Vermischen der Lösungen von Chlornatrium und Zinksulfat in der Kälte, wie sie in dem amerikanischen Patent Nr. 236 051 vorgeschrieben ist, gute Ergebnisse erhalten. Diese Schwierigkeit wird durch die Bildung von Doppelsalzen von Zink und Natrium verursacht. Man wendet daher am besten Chlorcalcium (vergl. oben) in folgender Weise an. Die Kiesabbrände werden so lange wie möglich der Verwitterung überlassen, um die Eisen- und Manganverbindungen, sowie die schweflige Säure zu oxydiren. Man laugt sie dann aus, und erhält aus 3 Proc. Zink enthaltenden Abbränden eine Lösung von Zinksulfat vom specif. Gew. 1,16, welche fast ganz eisenfrei ist und nur Spuren von Mangan und Kobalt enthält. Diese Lauge wird mit Chlorcalciumlauge, wie sie vom Weldon-Verfahren abfällt, vom specif. Gew. 1,116 vermischt, indem man ein wenig Zinksulfat im Ueberschuß läßt. Es entsteht ein Niederschlag von Gyps, welchen man abfiltrirt. Die klare Lauge, vom specif. Gew. 1,075, wird in einer eisernen Pfanne mit Oberfeuer verdampft, wobei man ein wenig Chlorkalk zur Ausfällung von Mangan und Kobalt im Zustande von Superoxyden zusetzt. Bei einer Concentration von 1,5 sind die letzten Spuren von Gyps niedergeschlagen und die klare Lauge enthält nur Chlorzink mit ein wenig Zinksulfat, nicht mehr, als bei der Auflösung von Bruchzink in käuflicher Salzsäure entsteht. Dieses Verfahren hat den Nachtheil, Brennmaterial zur Abdampfung der Lauge zu erfordern, aber es liefert eine zur Imprägnirung von Holz vollkommen geeignete Lauge. Man kann die Abdampfkosten sparen, wenn man die rohe Chlorzinklauge auf Zinkhydroxyd (für Reinigung von Sodarohlauge von Sulfid) behandelt, indem man Kalk zusetzt und den Niederschlag durch ein Sandfilter abfiltrirt.

Egestorff's Salzwerke (Deutsch. Pat. Nr. 23 712) reinigen Pyritabbrände von Zink durch Verwitterung und Auslaugung. Zu der Lauge setzen sie Calcium- oder Bariumcarbonat und behandeln sie mit einem Luftstrome. In diesem Falle wird das Eisen rasch niedergeschlagen, und man erhält einerseits ein zinkfreies Eisenoxyd, andererseits ein eisenfreies Zinksalz.

Die Königshütter Berg- und Hüttenverwaltung (Deutsch. Pat. Nr. 28 465) unterwirft zinkhaltige Abbrände der chlorirenden Röstung und laugt mit schwacher Salzsäure aus. Nöthigenfalls wird die Lauge entkupfert und soweit abgekühlt, daß Glaubersalz auskrystallisirt. Das Zink bleibt in der Mutterlauge und wird auf bekannte Art (vermuthlich hauptsächlich als krystallisirter Zinkvitriol) verwerthet.

Kosmann (Fischer's Jahresber. 1886, S. 268) erklärt, daß alle bis dahin vorgeschlagenen Verfahren zu obigem Zwecke von zweifelhaftem ökonomischem Werthe seien.

Herberts (Deutsch. Pat. Nr. 38 780) behandelt zinkhaltige Pyritabbrände in einem eisernen Kessel mit gespanntem Dampf, wodurch Zink- und Eisensulfat in Lösung gehen, während Eisenoxyd im Rückstande bleibt. In einem neuen Patente (Nr. 41 333) giebt er einige Verbesserungen hierzu an.

Riemann (Deutsch. Pat. Nr. 38 070, Fischer's Jahresber. 1887, S. 510) behauptet, daß bei dieser Behandlung nur ein Drittel des Zinks in Lösung gehe. Er kehrt deshalb zu der chlorirenden Röstung zurück, setzt aber noch Ferrisulfat hinzu, welches er durch Behandlung von gemahlenen Pyritabbränden mit heißer Schwefelsäure erhält. Man macht ein Gemisch aus Abbränden mit 8 bis 10 Proc. rohem Ferrisulfat und 15 bis 18 Proc. Kochsalz und röstet dies mehrere Stunden lang in einem Flammen- oder Muffelofen unter Luftzutritt bei einer 500° C. nicht übersteigenden Temperatur. Das Product kann man mit Wasser allein, ohne Zusatz einer Säure, auslaugen; der ausgewaschene Rückstand enthält nur 1 bis 1,5 Proc. Zink, 0,3 bis 0,6 Proc. Schwefel und 55 Proc. Eisen, und ist daher ein brauchbares Eisenerz. Die Lauge enthält alles im Erz vorhandene Kupfer, Chlorzink und Natriumsulfat. Man kann nach seiner Angabe diese Salze nicht durch Eindampfen auf das specif. Gew. 1,53 trennen, wobei sich Doppelsalze von Zink und Natrium bilden, wohl aber durch Concentration der auf 1,32 bis 1,36 eingedampften Lauge im luftverdünnten Raum. Durch dieses Verfahren soll die Verwerthung der bis dahin so lästigen Abbrände von deutschem Schwefelkies wirklich erreicht werden.

Auch die Elektricität hat man zur Niederschlagung des Zinks aus den durch die beschriebenen Verfahren erhaltenen Laugen herbeigezogen, jedoch ohne ökonomischen Erfolg.

Perino (Deutsch. Pat. Nr. 46 748) macht ein inniges Gemenge von Abbränden mit Ferrinitrat und setzt dies mäßiger Wärme aus; bei etwa 50° entweichen salpetrige Dämpfe und Zinksulfat wird gebildet, während das Schwefeleisen weniger leicht angegriffen wird. Der Proceß wird bei 150 bis 200° zu Ende geführt. (Er wird sich schwerlich bezahlt machen, auch wenn man die Salpetersäure möglichst regenerirt.)

In dem Flugstaube und Kammerschlamme vieler Pyritsorten sind von seltenen Elementen bekanntlich Selen und Thallium enthalten. Das erstere hat bis jetzt keine industrielle Anwendung gefunden, obwohl für photometrische Zwecke die merkwürdige Eigenschaft des krystallinischen Selens, mit der Intensität des Lichtes seine elektrische Leitungsfähigkeit zu verändern, benutzt worden ist.

Das Thallium dagegen wird wenigstens hin und wieder schon in etwas größerem Maßstabe dargestellt, und dürfte z. B. als Material für optisches Glas eine gewisse Verwendung finden, wo es die Alkalien ersetzt, und in Folge seines außerordentlich hohen Atomgewichtes (204) zusammen mit Mennige und Quarzsand das specifisch schwerste und daher am meisten lichtbrechende Glas giebt, welches man bis jetzt hat darstellen können (Lamy).

Die Darstellung des Thalliums geschieht nach Schaffner (Wagner's Jahresber. f. 1871, S. 1) aus dem Flugstaube von Meggener Kies, welcher sich in einer großen gemauerten Kammer absetzte, ohne der Einwirkung salpetriger

Dämpfe ausgesetzt zu sein, da die Salpetersäure erst in den Kammern zugesetzt wurde. Er ist durch Eisenoxyd roth gefärbt, enthält viel arsenige Säure, Ferrisulfat, etwas Zinkoxyd, Bleioxyd, Spuren von Antimon und Silber, Thalliumsulfat ꝛc. [Carstanjen (Wagner's Jahresber. f. 1868, S. 10) fand darin 3,5 Proc. Thallium.] An den Wänden der Kammer saßen Krystalle der von Reich entdeckten Verbindung von arseniger Säure mit Schwefeltrioxyd. Der Flugstaub wird mit Dampf ausgekocht, am besten mit Zusatz von etwas Schwefelsäure, da ein Theil des Thalliums als basisches Sulfat zugegen zu sein scheint und der Auflösung entgehen würde. Nach dem Absitzen wird das Klare abgehebert und durch Baumwollenzeug filtrirt, der Rückstand noch einmal ausgekocht. Aus den Flüssigkeiten wird nun durch Salzsäure das Thallium als Chlorür ausgefällt. Der noch sehr unreine, röthlich gefärbte Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Eintragen in heiße concentrirte Schwefelsäure in Sulfat verwandelt; man erhitzt so lange, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Das Sulfat wird in Wasser gelöst, filtrirt und abermals mit Salzsäure gefällt, wobei das Thalliumchlorür jetzt ziemlich rein ausfällt. Wenn es noch nicht rein genug, namentlich stark arsenhaltig ist, so muß man die Operation noch einmal wiederholen. Um alles Arsen zu entfernen, leitet man in die Lösung des Thalliumsulfats Schwefelwasserstoff ein, welcher das Arsen mit geringen Mengen von Thallium fällt; aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird das Thallium mit Salzsäure als ganz reines Thalliumchlorür gefällt und wie oben in Sulfat verwandelt. Letzteres wird nun zu metallischem Thallium reducirt, indem seine Lösung in einer Porzellan- oder Thonschale mit metallischem Zink einige Stunden digerirt wird. Der erhaltene Metallschwamm wird mit ausgekochtem Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepreßt und im Eisen- oder Porzellantiegel eingeschmolzen, wobei zur Verhütung von Oxydation Wasserstoff oder Leuchtgas eingeleitet wird; man darf nicht zu stark erhitzen, um Verflüchtigung zu vermeiden. Das dem Quecksilber ähnliche geschmolzene Metall wird in Papierformen zu Stängelchen gegossen. Aufbewahrt wird es in luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, wobei man das Glas schließt, während das Wasser noch kocht; aber dieses reagirt doch nach kurzer Zeit etwas alkalisch. (Am besten hält es sich in einer Lösung von Zinksulfat, nach Privatmittheilung von Herrn Schaffner.) Auch in Form von sehr schönen Krystallen kann man das Thallium nach Wöhler's Verfahren erhalten; man hängt in die Thalliumlösung ein Becherglas mit abgesprengtem Boden, welches unten mit Blase zugebunden ist. Es wird bis zum Niveau der äußeren Lösung mit Wasser gefüllt, in dieses eine Zinkplatte gehängt, und die letztere mit einem Platindrahte verbunden, welcher in die Thalliumlösung taucht und unterhalb der Blase spiralförmig zusammengebogen ist.

Krause (Dingl. polyt. Journ. 217, 323; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 5) bemerkt, daß die Umsetzung des Thalliumchlorürs mit concentrirter Schwefelsäure bei größeren Mengen eine sehr unangenehme Arbeit sei. Er hat aber gefunden, daß man durch eine schwache Lösung von krystallisirtem Natriumsulfat (von 3 bis 5° B.) die Umwandlung schnell und vollständig bewirken kann. Er laugt den Flugstaub in einem Fasse mit Wasser und Dampf aus, hebert die

geklärte starke Lauge in ein zweites Faß ab, und versetzt die Lösung von Thalliumsulfat darin mit Salzsäure; das Thalliumchlorür setzt sich sehr schnell ab, wenn man die Flüssigkeit stark bewegt, z. B. durch einen Luftstrom. Man zieht nach kurzer Ruhe die klare Flüssigkeit ab, füllt das Faß mit reinem Wasser auf, wärmt mit Dampf an und setzt so viel krystallisirtes Natriumsulfat zu, daß die Lauge obige Stärke von 5° B. zeigt. Nach starkem Umrühren und vollständiger Umsetzung hebert man die Lauge in ein wieder tiefer aufgestelltes Faß ab, säuert sie mit Schwefelsäure schwach an, und fällt das Thallium mit Zink aus; der Schwamm wird, wie oben von Schaffner beschrieben, mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, stark gepreßt und geschmolzen. Das Verfahren erlaubt ohne directes Feuer und in continuirlicher Weise zu arbeiten.

Sehr ausführliche Mittheilungen über Thallium hat Nietzki gemacht (Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 4). Er fand in dem Flugstaube der Fabrik von Curtius in Duisburg, welche mit Meggener Kies arbeitete, 0,1 bis 0,2 Proc. Thallium, ausnahmsweise bis 1 Proc. Die Fällung des Thalliums als $TlCl$ ist unvollständig; obwohl das in 500 Thln. kalten Wassers lösliche $TlCl$ in einem großen Salzsäureüberschusse, wie man ihn bei seiner Fällung anwendet, viel weniger löslich ist, so bleiben doch auch dann noch 10 Proc. alles Thalliums in der Mutterlauge. Durch Jodkalium kann man dagegen das Thallium viel vollständiger als TlJ abscheiden, und zwar schon aus verdünnteren Flugstaublösungen. Man fällt deshalb sowohl die Mutterlaugen von der $TlCl$-Fällung als die verdünnteren Flugstaubauszüge nachträglich noch mit KJ. Durch Kochen der TlJ-Niederschläge mit Schwefelnatrium wird das Jod als NaJ wiedergewonnen, das entstehende unlösliche Tl_2S mit dem $TlCl$ weiter auf Tl_2SO_4 verarbeitet, und dann das Thallium selbst aus dessen Lösung durch Elektrolyse gewonnen, um das Product nicht durch die Beimengungen des Zinks zu verunreinigen. Man kann dann auch gleich rohes Thalliumsulfat anwenden, während sonst die directe Fällung mit Zink sehr lästig ist, wegen Entwickelung von Arsenwasserstoff und Reduction von Eisenoxydsalzen, wobei der entstehende Eisenvitriol als Kruste das Zink bald überzieht und unthätig macht. Selbst zur volumetrischen Bestimmung von Thallium wendet Nietzki das Jodkalium an; doch dürfen die Lösungen nicht zu verdünnt sein. Die Methode von Stolba (Wagner's Jahresber. f. 1874, S. 1), aus concentrirten Flugstaubauszügen einen Thallium-, Thonerde- oder Eisenalaun auskrystallisiren zu lassen, eigne sich nur für ungewöhnlich thalliumreiche Substanz.

Wöhler (Ann. Chem. Pharm. **164**, 74; Wagner's Jahresber. f. 1873, S. 5) sagt, daß man die Thalliumgewinnung sehr vereinfachen könne, wenn man aus dem Chlorür das Metall unmittelbar durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kohle reducirt. Auf 20 Thle. Chlorür nimmt man 8 Thle. trockene Soda und 1 Thl. Kienruß, welche man nach dem Mischen in einem Thontiegel bei mäßiger Rothgluth zusammenschmilzt. Ein kleiner Verlust findet dabei durch Verdampfen von etwas Chlorür statt, kann aber vielleicht vermieden werden, wenn man das Gemisch mit Wasser anrührt, trocknet und dann schmilzt.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius in dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckt, welche Fahluner Schwefel (beim Rösten von Erzen erhalten) verwendete. Auch im vulcanischen Schwefel kommt es vor, z. B. nach Phipson 0,264 Proc. in den Solfataren Neapels (Chem. News V. **337**); am meisten noch in den kiesigen Erzen, namentlich am Harz, so daß der Flugstaub und Kammerschlamm der Fabriken zu Mansfeld und Oker die beste Quelle dafür ist. Das Selen kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor, worüber auf die chemischen Lehrbücher verwiesen werden muß. Sein Volumgewicht wird angegeben von 4,26 bis 4,8, Schmelzpunkt 400°, Siedepunkt etwa 700°. Es kommt überall in den Rohmaterialien nur in sehr geringen Mengen vor, ist aber durch seine charakteristischen Reactionen leicht zu entdecken, und concentrirt sich ungemein in dem Schlamme und Flugstaube. In dem Schlamme einiger Harzer Fabriken soll bis 10 Proc. Selen enthalten sein, in dem Flugstaube der Eisleben Fabrik 9 Proc.; man gewinnt davon jährlich einige Centner (Böttger und Kemper, Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 169). Ueber französische selenhaltige Schwefelsäure berichten Kuhlmann, Personne und Scheurer-Kestner (ebenda 1872, S. 246); vergl. auch Lunge (Chem. Ind. 1883, S. 128) und Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 158).

In dem Schlamme kommt das Selen in freiem Zustande vor, weil die beim Rösten entstehende selenige Säure durch die schweflige Säure reducirt wird.

Otto (Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. **1**, 633) digerirt den durch Auslaugen mit Wasser vorläufig gereinigten Schlamm mit Salpetersäure und Salzsäure zur Oxydation des Selens, und dampft dann mit Schwefelsäure bis zur Verjagung der ersteren Säuren ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und fällt aus der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfit erst einen weißen Niederschlag von Quecksilberchloroselenit, dann aus dem Filtrate durch mehr Ammoniumsulfit und Schwefelsäure das Selen selbst. Auch aus dem quecksilberhaltigen Niederschlage kann man noch das Selen gewinnen durch Oxydation mit Salpetersäure, Verdampfen, Neutralisiren mit Soda, Schmelzen mit Salpeter, Kochen mit Salzsäure, um SeO_3 zu SeO_2 zu reduciren, und Fällen des Selens aus der Lösung durch SO_2.

Nach Liebe (Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 178) zieht man die oxydirte und mit Schwefelsäure eingedampfte Masse mit Wasser aus, neutralisirt mit Soda in geringem Ueberschusse, dampft zur Trockniß ein, vermischt den Rückstand mit dem gleichen Gewichte Salmiak, röstet die Masse in einer Porzellanschale, wobei der Salmiak die SeO_2 reducirt, und laugt mit Wasser aus, wobei reines Selen zurückbleibt.

Böttger zieht das Selen aus dem mit Wasser ausgewaschenen Kammerschlamme mit einer concentrirten Lösung von neutralem Natriumsulfit aus und filtrirt in verdünnte Salzsäure, welche das Selen sofort niederschlägt (Dingl. polyt. Journ. **176**, 405; Wagner's Jahresber. f. 1865, S. 223).

Bei Otto (a. a. O.) finden sich noch verschiedene andere Darstellungsarten des Selens; eine neuere Beschreibung giebt Nilson (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1719; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 294) über die Verarbeitung des

Fahluner Kammerschlammes auf Selen. Man kann diesen nicht gut nach der von Otto angegebenen Methode verarbeiten, sondern wendet besser Cyankalium an, wobei man für 2 Thle. angewendeten Cyankaliums 1 Thl. Selen erhält. Man braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium bei 80 bis 100° zu digeriren, bis eben seine rothe Farbe in reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, zu filtriren und Salzsäure der Lösung zuzusetzen; das Selen fällt sofort in kirschrothen Flocken aus, indem die frei gemachte Selencyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Selen und Blausäure zerlegt; der zugleich gelöste Schwefel aber bleibt als Rhodanwasserstoff in Lösung. Das so erhaltene Selen enthält nur ein wenig Kupfer, Eisen und vielleicht Spuren von Quecksilber; rein erhält man es durch Lösen in Salpetersäure, Verdampfen im Wasserbad zur Trockene, Subliminren des erhaltenen Anhydrids im trockenen Luftstrome und Behandlung seiner Lösung mit schwefliger Säure und Salzsäure.

Kienlen (Bull. Soc. Chim. [2] 34, 440) zeigte, daß das Selen, welches durch die Schwefligsäure im Gloverthurme reducirt wird, sich in der Schwefelsäure auflöst, der es bisweilen eine blutrothe Farbe mittheilt. Wenn man die Säure mit der dreifachen Wassermenge verdünnt, so wird das Selen niedergeschlagen. Gloversäure enthält bis 17,3 mg, Kammersäure 23,3 mg Selen auf das Kilogramm. Wenn man solche Schwefelsäure zur Salzsäurefabrikation benutzt, so verflüchtigt sich das Selen mit der Salzsäure und setzt sich in den ersten Vorlagen als ein röthlicher Schlamm ab, welcher 41 bis 45 Proc. Se enthält, während die Salzsäure bis zu 21,4 mg Se im Kilogramm enthält. Man kann das Selen aus dem Schlamm durch Chlor ausziehen, welches es zu seleniger und Selensäure oxydirt. Wenn die rothe Farbe zerstört ist, wird die Masse filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gekocht und das Selen durch Natriumsulfit niedergeschlagen.

Bornträger (Dingl. polyt. Journ. 247, 505) fand in dem rothen Schlamme aus Gloverthurmsäure (aus Rio Tinto-Kies dargestellt) nach dem Waschen und Trocknen 12,60 Proc. Se (zusammen mit 70,30 Proc. $PbSO_4$ ꝛc.). Er erhält daraus das Selen durch Erhitzen in Thonretorten bis zu starker Rothgluth unter Luftabschluß, in Form eines schwarzen, metallischen Sublimats, welches von arseniger und seleniger Säure durch Waschen mit starker Aetznatronlauge befreit wird.

Divers und Shimosé Chem. News Nr. 1256) fanden in Schwefelsäure aus japanesischem Schwefel 0,37 g Tellur und 0,15 g Selen im Liter, und in dem Absatz aus derselben Säure 10,5 Proc. Selen und 1,2 Proc. Tellur. Shimosé (Chem. News Nr. 1260) beschreibt auch das von ihm zur Ausscheidung des Selens und Tellurs angewendete Verfahren, nämlich Neutralisation des Absatzes mit Soda, Entfernung des Selens durch Digestion mit starker Cyankaliumlösung bei mäßiger Wärme (zuerst in der Kälte), Verdünnung der Mischung mit Wasser und Erhitzen bis beinahe zum Kochen. Die Lösung, welche das Selen enthält, wird mit Salzsäure behandelt, um das Selen abzuscheiden; auf der anderen Seite giebt der Absatz, welcher nach dem Abgießen der Cyankaliumlösung zurückgeblieben ist, das Tellur ab, wenn man ihn mit Schwefel-

säure und etwas Salpetersäure behandelt und durch die so erhaltene Lösung Schwefelwasserstoff streichen läßt.

Von der Mansfeld'schen Kupferschieferbauenden Gewerkschaft (Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 297) wurden 1875 an Selen producirt:

Selen	2,378 kg	à 151,26 Mk.	= 359,70 Mk.
Selenhaltiger Flugstaub	4,5 „	à 27,11 „	= 122 „

Die Gewinnung von Kupfer aus den Pyritabbränden.

Man kann diese Fabrikation eigentlich nicht als Nebenarbeit bei der Schwefelsäurefabrikation betrachten, sondern mit ebenso vielem, wenn nicht größerem Rechte, die letztere als Nebenzweig der Kupfergewinnung ansehen, insofern als in den kupferhaltigen Erzen der Werth des Kupfers denjenigen des in ihnen enthaltenen Schwefels meist überwiegt; freilich tritt, was die Endproducte betrifft, der Werth des Kupfers gegen den der Schwefelsäure meist bedeutend in den Hintergrund. Selbst in den großen englischen Fabriken wird jetzt nur noch in wenigen Fällen die Extraction des Kupfers aus den Abbränden in demselben Etablissement mit der Fabrikation der chemischen Producte vorgenommen; die erstere ist in einigen großen Hütten concentrirt, welche an den Mittelpunkten der chemischen Industrie errichtet worden sind, und denen die Pyritabbrände von einer ganzen Reihe von Fabriken geliefert werden. Eine der größten Pyrit-Bergwerksgesellschaften, die Tharsis Sulphur and Copper Extracting Company, liefert ihr Erz überhaupt an die Consumenten nur unter der Bedingung, daß die Abbrände wieder an die Kupferhütten derselben Gesellschaft zurückgehen. Ein ähnliches Etablissement ist z. B. von einer Anzahl rheinischer Fabriken zu Duisburg gegründet worden, ebenfalls basirend auf der Extraction spanischer kupferhaltiger Kiesabbrände.

Obwohl nun also die Gewinnung des Kupfers aus dem eigentlichen Rahmen der Schwefelsäure- und Sodafabrikation heraustritt, so ist sie doch in ganz England mit derselben auf das Innigste verknüpft und besteht auch in Deutschland ein ähnliches Verhältniß zum großen Theile. Eine Beschreibung dieses Gegenstandes scheint also hier am Platze zu sein.

Der Kupfergehalt der hier in Betracht kommenden Erze (über welche man oben S. 35 ff. vergleiche) ist meist so gering (selten über 4 Proc.), daß eine Verhüttung derselben auf gewöhnlichem Wege meist gar nicht lohnend erscheint. Dies wird erst dadurch ermöglicht, daß zunächst die erste nöthige Hüttenoperation, das Rösten, nicht in der Art vorgenommen wird, daß die Röstgase in die Luft gehen, sondern in der Art, daß dieselben in einem Kammersysteme auf Schwefelsäure verarbeitet werden; daß also auch der in den Erzen enthaltene Schwefel die Unkosten bezahlen hilft. Damit ist es jedoch noch nicht abgethan. Auch die Röstrückstände (Abbrände) sind noch zu arm an Kupfer um auf gewöhnlichem Wege verhüttet zu werden; allenfalls geht es noch an, sie auf einen Stein zu schmelzen, durch Zusatz von etwas ungeröstetem Pyrit, Quarzsand und Rohschlacke, und diesen den Kupferhütten zur weiteren Verarbeitung zu übergeben; aber es kommt dabei nur ein Theil des Kupfers zu Gute, und die Kosten werden nicht

viel mehr als gedeckt. Sobald die Mengen des auf diese Weise in den Handel kommenden armen Erzes größer wurden, konnte an eine Verwendung auf diesem Wege nicht mehr gedacht werden. Andere Uebelstände beim Steinschmelzen, wie sie sich zu Oker ergeben haben, sind weiter unten angeführt.

Es tritt daher neuerdings (seit 1865) in diesem Falle immer die Extraction des Kupfers auf nassem Wege (hydrometallurgische Kupfergewinnung) ein. Diese ist schon seit unvordenklicher Zeit aus den durch Verwitterung der Erze entstandenen Grubenwässern durch Niederschlagung mit metallischem Eisen geschehen, als Cementkupfer, aber die Methoden, um das Kupfer absichtlich in solche Verbindungen zu versetzen, daß es zur Auflösung und nachheriger Niederschlagung befähigt wird, gehören sämmtlich erst der neueren Zeit an. Genaue Beschreibungen der früheren Methoden findet man in Percy's Metallurgie, bearbeitet von Knapp, 1, 445 (1863); neuere Methoden in Stölzel's Metallurgie 1, 714 und in Hofmann's amtlichem Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, 1, 885 (der betreffende Artikel ist von Bruno Kerl); auch auf die meisten Jahrgänge von Wagner's und Fischer's Jahresbericht muß in dieser Beziehung verwiesen werden.

Da ein specielles Eingehen auf alle je vorgeschlagenen oder wirklich ausgeführten nassen Kupferextractionsmethoden dem Zwecke dieses Werkes fern liegt, so sei in Bezug auf dieselben auf die oben genannten Quellen verwiesen, und hier nur diejenige Methode beschrieben, welche seit einer Reihe von Jahren ausschließlich zur Verhüttung der Kiesabbrände von Schwefelsäurefabriken dient, nämlich die chlorirende Röstung und nachherige Fällung durch Eisen. Wie es scheint, findet der so interessante, von Schaffner herrührende, aber gewöhnlich nach Sterry Hunt und Douglas benannte Auslaugungsproceß mit Eisenchlorür in den Schwefelsäurefabriken und den direct von ihnen ressortirenden nassen Kupferhütten noch keine Anwendung, und muß deshalb auch in dieser Beziehung auf die Literatur verwiesen werden.

Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen her von Hunt (engl. Patent vom 21. Jan. 1840), namentlich aber von Longmaid (Patente vom 20. Oct. 1842 und 1. Jan. 1844). Der Letztere beschrieb schon ganz genau die Grundzüge des Verfahrens, so wie es heute ausgeübt wird, freilich mit der Absicht, das Glaubersalz und Chlor zu Hauptproducten zu machen, und arbeitete es auch praktisch im Großen aus, so daß man ohne Frage ihn als den Begründer der nassen Kupferextraction ansehen muß. Nachdem kleine Abänderungen des Verfahrens noch patentirt worden waren (z. B. von Gossage, 17. Juli 1850), tritt das Verfahren mit großem Eclat als „neues“ im Jahre 1856 auf, wo Bechi in Florenz und Haupt aus Freiberg es zum Zugutemachen der Erze zu Capanne-Vecchie anwendeten (Wagner's Jahresber. f. 1858, S. 68). Recht bezeichnend ist es, daß noch 16 Jahre nach Longmaid ein so ausgezeichneter Metallurg wie Gruner das Verfahren so schief beurtheilen konnte, daß er meinte, der Erfolg des von ihm für neu gehaltenen Bechi'schen Processes sei weniger dem Einflusse des Kochsalzes, als dem feineren Zermahlen zuzuschreiben.

Der Proceß von Bechi und Haupt wurde auf den Namen von Hähner am 7. März 1856 in England patentirt, und zeichnet sich vor dem Long-

maid'schen nur durch viel größere Complicirtheit aus, indem man dreimal statt einmal röstet, ist daher auch längst verlassen worden. Schaffner (siehe bei Percy-Knapp, S. 452; Kerl's Metall. Hüttenkunde, 2. Aufl., **2**, 591; Wagner's Jahresber. 1862, S. 119; 1871, S. 139) erweiterte 1862 die Kenntnisse über das Verfahren; hauptsächlich aber geschah dies durch die in England im Großen durchgeführten Versuche von Phillips, Henderson, Tennant u. A.

Die erste Anwendung des Eisenschwammes rührt von Gossage her (Dingl. polyt. Journ. **154**, 395); später wird sie wieder von Aas (Wagner's Jahresber. f. 1862, S. 133), und ein Jahr später noch einmal von G. Bischof patentirt (Wagner's Jahresber. f. 1863, S. 153).

Das jetzt in England allgemein übliche Verfahren ist namentlich in folgenden Publicationen beschrieben worden: Clapham (Chem. News **23**, 26; Wagner's Jahresber. f. 1871, S. 134); Wedding und Ulrich (Zeitschr. f. d. Berg- und Hüttenw. **19**, 298; Wagner's Jahresber. f. 1872, S. 152); Lunge (Dingl. polyt. Journ. **204**, 288; **214**, 466; **215**, 54 und 229; **219**, 323; Wagner's Jahresber. f. 1872, S. 170; 1875, S. 188 und 307; 1876, S. 175); Gibb (Chem. News **31**, 165 und verschiedene privatim gedruckte Vorträge in der Tyne Chemical Society). Ein zusammenfassender Bericht darüber ist von Bode gegeben worden (Dingl. polyt. Journ. **231**, 254, 357, 428).

Die folgende Beschreibung ist theils auf obige Aufsätze, theils auf weitere Wahrnehmungen des Verfassers gegründet. Ferner ist die Publication von Bräuning über die Unterharzer Hüttenprocesse (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staat 1877, S. 156) ausführlich benutzt worden. Neuere Veröffentlichungen, wie z. B. diejenige von Egleston (Fischer's Jahresber. 1886, S. 170) haben nichts Wesentliches hinzugefügt.

Die drei wichtigsten Erzsorten, welche in den englischen Fabriken zur Anwendung kommen, enthalten sämmtlich 47 bis 49 Proc. Schwefel und haben folgenden Gehalt an Kupfer und Silber:

	Kupfer (Proc.)	Silber (Unzen per Ton)
Rio Tinto	3,80	1,20
Tharsis	3,50	0,75
San Domingos (Portugal) . .	3,70	0,75

(Es sei hier ein für allemal bemerkt, daß bei den edlen Metallen die „Unze“ nicht das gewöhnliche Handelsgewicht $= 1/_{16}$ Pfund $= 437 1/_2$ grains $= 28{,}350$ g bedeutet, sondern die „ounce Troy“ von 480 grains $= 31{,}104$ g, von welchen 32 666 auf die englische Ton gehen.)

Die „ordinären Kupfererze“ zu Oker im Unterharz bestehen im Allgemeinen aus 60 Proc. Schwefelkies, 23 Proc. Kupferkies, 6 Proc. Blende, 2 Proc. Bleiglanz, 9 Proc. Gangart (ausführliche Analyse S. 57).

Der Schwefelgehalt in den Abbränden, so wie sie von den Schwefelsäurefabriken geliefert werden, wechselt außerordentlich; so gut wie nie unter 2 Proc. sinkend, steigt er andererseits selbst über 10 Proc. Letzteres ist freilich sehr schlechte Arbeit; aber 4 bis 5 Proc. Schwefel wird schon für gute Arbeit gehalten,

und so viel ist auch in der That für den Kupferextractionsproceß nöthig; selbst bis zu dem $1^{1}/_{2}$ fachen des Kupfergehaltes darf der Schwefelgehalt steigen, aber nicht höher. Zu Oker liefert man die Abbrände mit 5 bis 8 Proc. Schwefel und 6 bis 9 Proc. Kupfer für die nasse Extraction ab. Wenn der Pyrit von den Schwefelsäurefabriken zu gut gebrannt ankommt, so setzen die Kupferhütten noch etwas frischen (ungebrannten) Pyrit zu, um genügend Schwefel für das erste Stadium ihres Processes zu haben.

Die Zusammensetzung der Kiesabbrände, wie sie den Kupferhütten zugehen, wird durch folgende Analysen von Gibbs gezeigt:

	Rio Tinto	Tharsis	San Domingos	Ytteroen
Kupfer } berechnet als Cu_2S u. Fe_2S_3	1,65	1,50	1,55	1,01
Eisen } berechnet als Cu_2S u. Fe_2S_3	3,64	3,23	3,76	3,33
Schwefel } berechnet als Cu_2S u. Fe_2S_3	3,53	3,15	3,62	3,10
Kupferoxyd	2,75	2,56	2,70	0,39
Zinkoxyd	2,02	0,55	0,47	6,46
Bleioxyd	0,47	0,70	0,84	0,06
Silber	0,0037	0,0023	0,0023	—
Kobaltoxyd	0,007	0,032	0,033	—
Wismuthoxyd	0,013	0,010	0,013	—
Kalk	0,20	0,25	0,28	2,30
Eisenoxyd	77,40	77,00	78,15	68,06
Schwefelsäure SO_3	6,10	5,25	5,80	6,56
Arsensäure As_2O_5	0,24	0,17	0,25	0,05
Unlösliches	1,45	5,85	1,85	8,74
	99,47	100,25	99,32	100,06

Phillips giebt für die Abbrände von San Domingos-Erz folgende Zusammensetzung:

Schwefel	3,66
Arsen	0,25
Eisen	58,25
(= 83,0 Eisenoxyd)	
Kupfer	4,14
Zink	0,37
Kobalt	Spur
Blei	1,24
Kalk	0,25
Unlösliches	1,06
Feuchtigkeit	3,85
Sauerstoff und Verlust	26,93

Wedding und Ulrich fanden in Proben von Widnes (a) und Hebburn (b):

	Schwefel a	Schwefel b	Kupfer a	Kupfer b
Ueberhaupt	4,12	3,75	4,08	5,75
Davon mit Wasser zu extrahiren .	43	37	46	26,1
„ „ Salzsäure zu extrahiren .	55	59	22,2	13,3
Im Rückstande	2	4	31,8	60,6
	100	100	100	100

Nach Hjelt enthalten die Abbrände von spanischem Pyrit 0,19 Proc. Arsen.

Die Abbrände zu Oker zeigten im Durchschnitt einer monatlichen Betriebsperiode:

Kupfer (hauptsächlich als CuO vorhanden) . .	7,83	Proc.
Eisen (vorherrschend als Fe_2O_3)	40,53	„
Blei (als PbO)	2,09	„
Silber	0,008	„
Zink (als Zinkoxyd)	1,95	„
Mangan (als Mn_3O_4)	0,40	„
Schwefel	3,80	„
Schwefelsäure (entsprechend 3,8 S)	9,51	„
Thonerde	4,43	„
Sonstige Gangart	11,65	„

Der Schwefel ist jedenfalls größtentheils an Eisen gebunden, nämlich als ungeröstete Erzpartien, wie man sie beim Zerschlagen bisweilen als Kerne wahrnehmen konnte. Die Schwefelsäure ist theils an Kalk, theils an Metalloxyde gebunden, und zwar, wie man aus den bekannten Vorgängen bei den Röstprocessen schließen darf, in erster Linie an CuO und ZnO, in zweiter Linie an FeO oder Fe_2O_3. Hieraus ergiebt sich Folgendes als die wahrscheinlichste Zusammensetzung obiger Abbrände:

Kupferoxyd	9,80	Proc.
Eisenoxyd (entsprechend 37,2 Proc. Eisen) .	53,14	„
Schwefelkies (entsprechend 3,8 Proc. Schwefel)	7,13	„
Bleioxyd	2,25	„
Silber	0,008	„
Zinkoxyd	2,43	„
Manganoxyd	0,57	„
Schwefelsäure	9,51	„
Thonerde	4,43	„
Sonstige Gangart	11,65	„
	100,918	Proc.

Diese Abbrände wurden früher in 2 m hohen Schachtöfen (Krummöfen) zu Gute gemacht, wobei man schon beim ersten Schmelzen auf einen reichen (55 proc.) Kupferstein und etwas Schwarzkupfer hinarbeitete. Bei dem bedeutenden Eisenoxydgehalt der Abbrände konnte man höhere Oefen wegen ihrer zu energisch

reducirenden Wirkung nicht anwenden. Die Schattenseiten der Krummofenarbeit waren nun: kurze Dauer der Schmelzcampagnen — 48 bis 72 Stunden — hoher Verbrand und relativ bedeutende Metallverluste durch Flugstaubbildung und

Fig. 367.

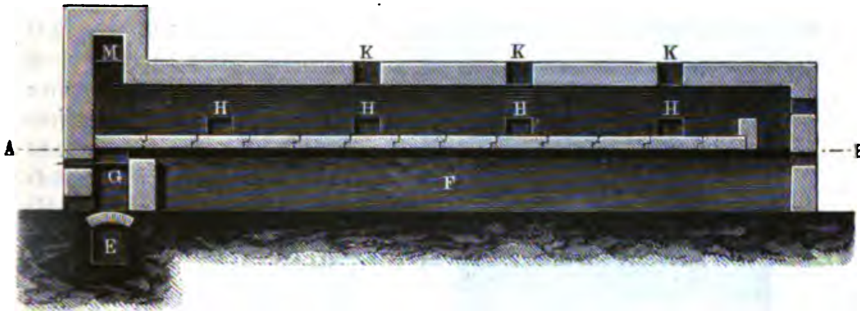


Fig. 368.

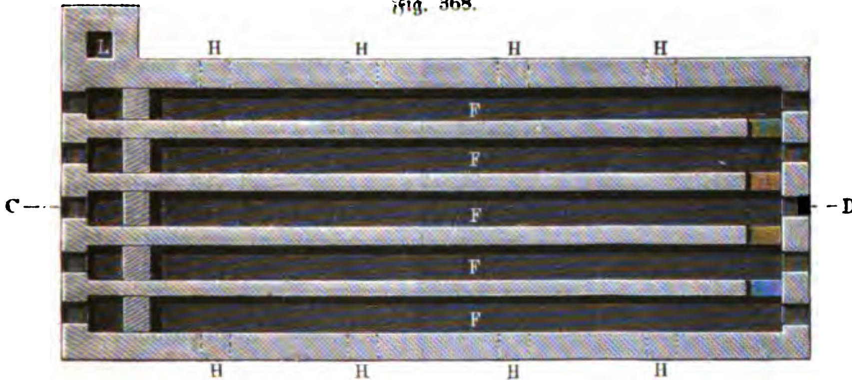
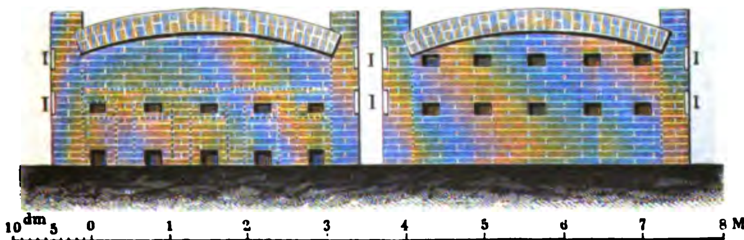


Fig. 369. Fig. 370.



Verschlackung des Kupfers. Man ist deshalb neuerdings zu dem englischen nassen Extractionsverfahren übergegangen.

Die Abbrände werden zunächst fein gemahlen, entweder durch Walzwerke oder Kollermühlen, und dabei gleich mit der erforderlichen Quantität

Chlornatrium (gewöhnlich in seiner billigsten Form, als Steinsalz) gemischt. In den mit Handarbeit betriebenen Oefen variirt dessen Quantität von 10 bis 20 Proc.; im Durchschnitt beträgt sie 15 Proc. Dagegen bei Anwendung der unten zu beschreibenden Oefen mit Drehheerd und mechanischer Bearbeitung braucht man nur $7^1/_2$ Proc. Salz vom Gewichte der Abbrände. Die gemahlene Mischung wird durch einen mit Drahtnetz bedeckten Cylinder gesiebt; auf jeden laufenden Zoll (25 mm) kommen acht Maschen. Das im Siebe Zurückbleibende kommt unter die Mühle zurück und muß ganz durchgemahlen werden, damit die Mischung immer eine bestimmte Zusammensetzung habe. Wenn eine ganze Partie feingemahlen ist, wird sie durch Elevatoren in „Hunde" gestürzt und auf Schienenbahnen über die Röstöfen geführt.

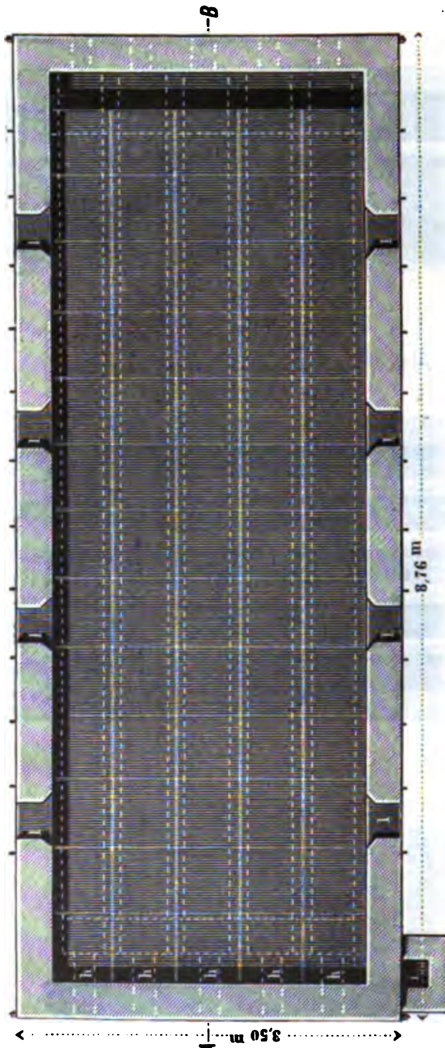


Fig. 371.

Zu Oker mischt man die Abbrände mit 15 Proc. (früher 20 Proc.) Staßfurter Kalisalz (Carnallit), und mahlt auf 2 mm Korngröße. Im Staßfurter Salz sind Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und Wasser beim Röstprocesse wirksam.

Die chlorirende Röstung wird in Oefen sehr verschiedener Construction vorgenommen. Man kann diese in folgende Classen eintheilen:

1. Gewöhnliche Flammöfen, ähnlich z. B. den Sodaöfen, waren anfangs gebräuchlich, sind aber schon längst aufgegeben worden.

2. Flammöfen mit Gasfeuerung (angewendet namentlich in Lancashire, zu Widnes, Runcorn ꝛc.). Diese sind in den Figuren 367 bis 370 (a. v. S.) illustrirt.

Drei Generatoren liefern das Gas für acht Röstöfen; das Gas strömt aus dem Hauptcanale in den quer über die Breite des Ofens hindurchlaufenden

Canal *E*, steigt von da durch fünf, einzeln mit Schiebern regulirbare, Canäle *G* aufwärts, geht durch die Züge *F* unter die Sohle des Ofens und von da direct über das Röstgut hinweg, durch den Fuchs *M* nach dem Schornstein *L*. [Vorher sollte ein Condensationsthurm eingeschaltet werden!] Die Verbrennungsluft wird durch je zwei Reihen von Oeffnungen mit Schiebern eingeführt, welche in den beiden Giebelwänden angebracht sind, in der Art, daß die eine Reihe mit den Zügen unter dem Ofen, die andere mit dem Raume über der Feuerbrücke communicirt. Man kann dadurch die Verbrennung so reguliren, daß noch unverbranntes Gas bis über die Feuerbrücke gelangt und erst dort entzündet wird. *HH* sind die Arbeitsöffnungen zur Bearbeitung und Entleerung des Ofens, *K* Beschickungsöffnungen im Ofengewölbe, verschlossen durch lose Eisenplatten und darüber gestreutes Erzpulver, *I* Verankerungsplatten. Jeder solcher Ofen faßt 2250 kg Erz. Diese Oefen werden auch zu Oker angewendet; die hier gebräuchlichen Oefen sind bei Bräuning (Taf. VII) gezeichnet und hier in den Figuren 371 bis 374 wiedergegeben. Sie verarbeiten in 24 Stunden je zwei Chargen à 2500 kg, also zusammen 5 Tons Abbrände. Es bedeutet hier *f* den Hauptcanal für das Gas, welches in die fünf unter der Ofensohle hinlaufenden Canäle *g* eintritt; *h* sind die Schlitze zur Einführung der atmosphärischen Luft, *i* der Fuchs zur Abführung der gemischten Feuer- und Röstgase in den Condensationsthurm, *l* die vier Arbeitsöffnungen, *m* die Chargirtrichter.

Fig. 372.

3. Muffelöfen (gebraucht in allen Fabriken der Tharsis Sulphur and Copper Company, sowie auch in Deutschland). Fig. 375 bis 377 (a. S. 729).

Hierbei kommt die Flamme mit dem Röstgute nicht direct, sondern nur durch das Mauerwerk der Sohle und des Gewölbes hindurch in Berührung. Der Arbeitsraum selbst ist die Muffel *G* mit den einander gegenüberliegenden Arbeits- und

Fig. 373.

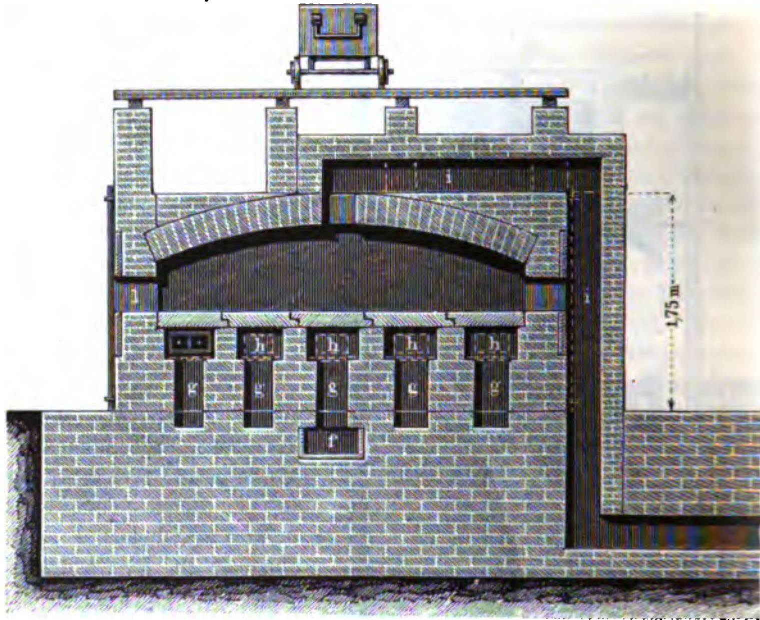
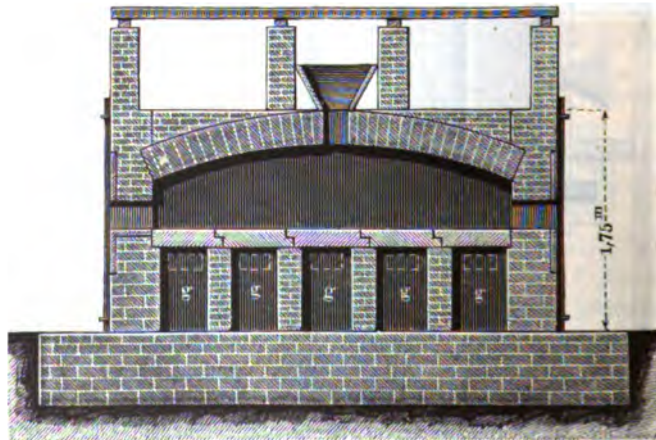


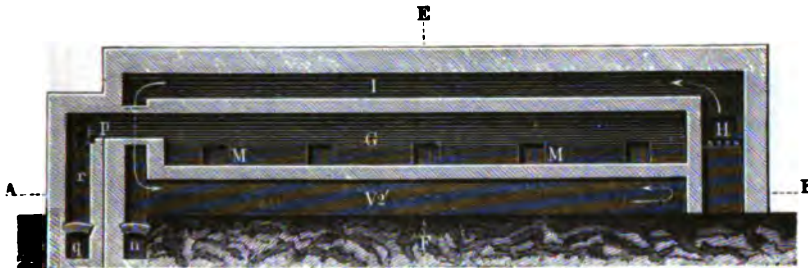
Fig. 374.



Auszugsthüren *M*. Ihr Boden wird gebildet durch die Thonfliesen, welche die Feuerzüge *VL* bedecken; ihre Decke durch ein dünnes Gewölbe. Das Erz liegt darin in dünnen Schichten und empfängt die zu seiner Röstung nothwendige Luft

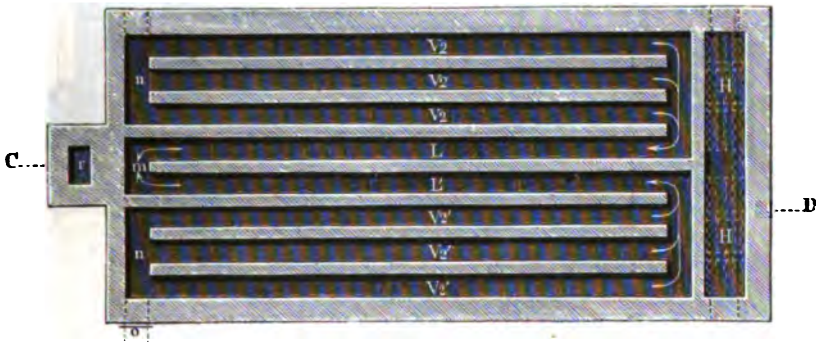
nur durch die Arbeitsthüren *M*, während bei den übrigen Ofenthüren auch der überschüssige Sauerstoff in der Feuerluft mitwirkt. Die Flamme zieht von dem

Fig. 375.



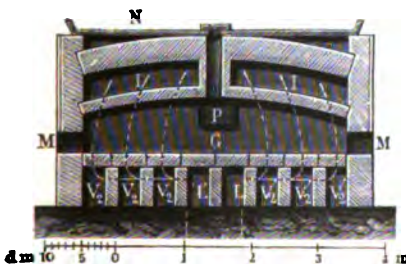
zweitheiligen Roste *H* zuerst durch *I* über das Muffelgewölbe weg, dann abwärts unter die Muffel in je drei zu beiden Seiten liegende Canäle V_2 und V_2'. Die

Fig. 376.



Gase von je drei Canälen vereinigen sich in einem Zuge *L* und *L'* und gelangen, nachdem sie in entgegengesetzter Richtung zurückgegangen sind, durch *m* abwärts nach dem unter der Hüttensohle senkrecht zur Längserstreckung des Ofens gelegenen Canale *n*, der in den Hauptschornstein einmündet. Bei *o* ist ein Regulirungsschieber; *p* ist die Austrittsöffnung für die Röstgase; diese steigen durch *r* abwärts nach dem horizontalen unterirdischen Canale *q* und gelangen von da zu den Säure-Condensationsthürmen. Auf dem Ofen ist eine eiserne Schale *N* zum Vorwärmen des Erzgemisches angebracht; dieselbe communicirt mit der Muffel durch mehrere Röhren, von welchen die eine auf dem Durchschnitte Fig. 377 sichtbar ist, und welche für gewöhnlich mit Eisenplatten bedeckt sind; durch Aufheben der letzteren wird das

Fig. 377.



Gemisch in die Muffel herabgelassen. (Fig. 375 bis Fig. 377 sind aus Stölzel's Metallurgie, S. 736 und 738, entnommen.)

Fig. 378.

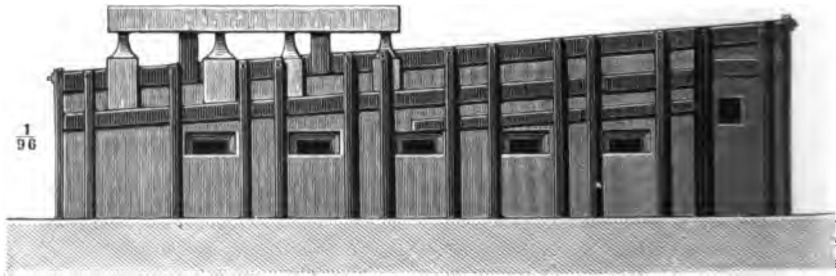


Fig. 379.

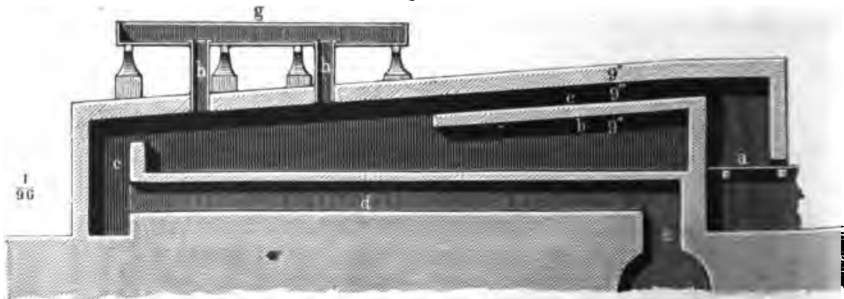
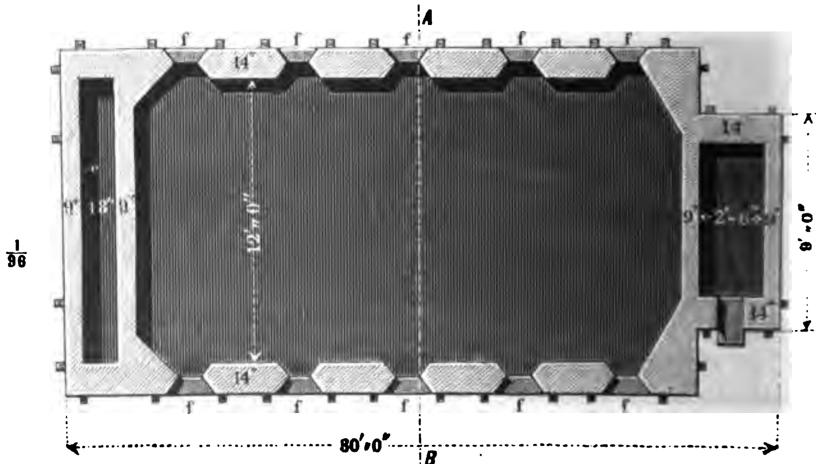


Fig. 380.



4. Combinirte Oefen (gebraucht in der Bede Metal Company zu Hebburn-on-Tyne). Man könnte sie Halbmuffelöfen nennen; sie sind in den

Figuren 378 bis 381 dargestellt. Bei diesen Oefen wird die Flamme von dem Feuerheerde *a* aus nicht direct auf das Röstgut spielen gelassen, sondern zunächst von diesem durch ein, über die halbe Länge des Ofenraumes hinreichendes, Schutzgewölbe *b* abgehalten; dann aber bestreicht sie die Ofensohle direct, und steigt durch den Fuchs *c* hinab, um in acht Canälen *dd* unter der (aus Thonfliesen bestehenden) Ofensohle zurückzugehen und bei *e* in einen unterirdischen Canal zu entweichen, welcher zu dem Säurecondensator führt. Die Arbeitsthüren *ff* dienen zum Umkrählen und Entleeren; die Pfanne *g* zum Vorwärmen der Beschickung, die Röhren *hh* zu deren Einführung in den Ofen. Das Schutzgewölbe *b* hat den Zweck, eine Ueberhitzung derjenigen

Fig. 381.

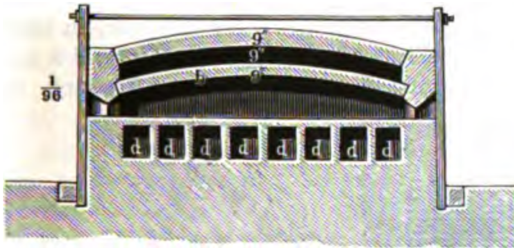
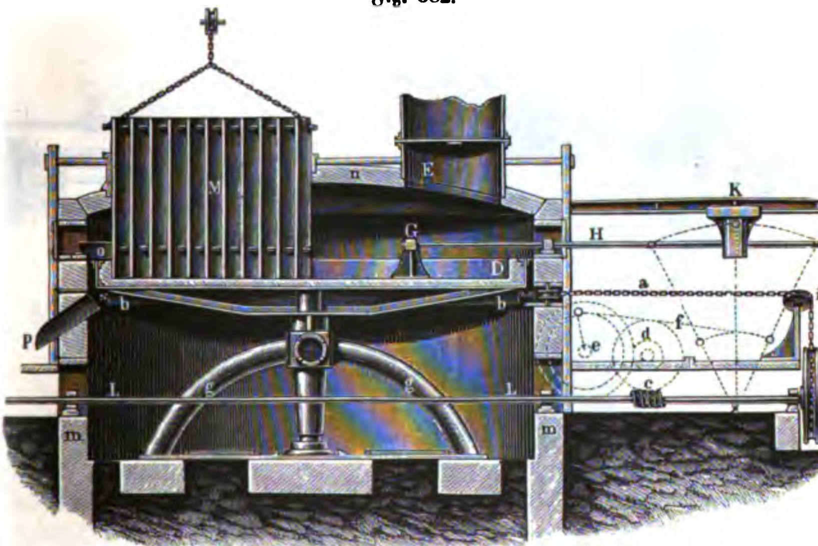


Fig. 382.

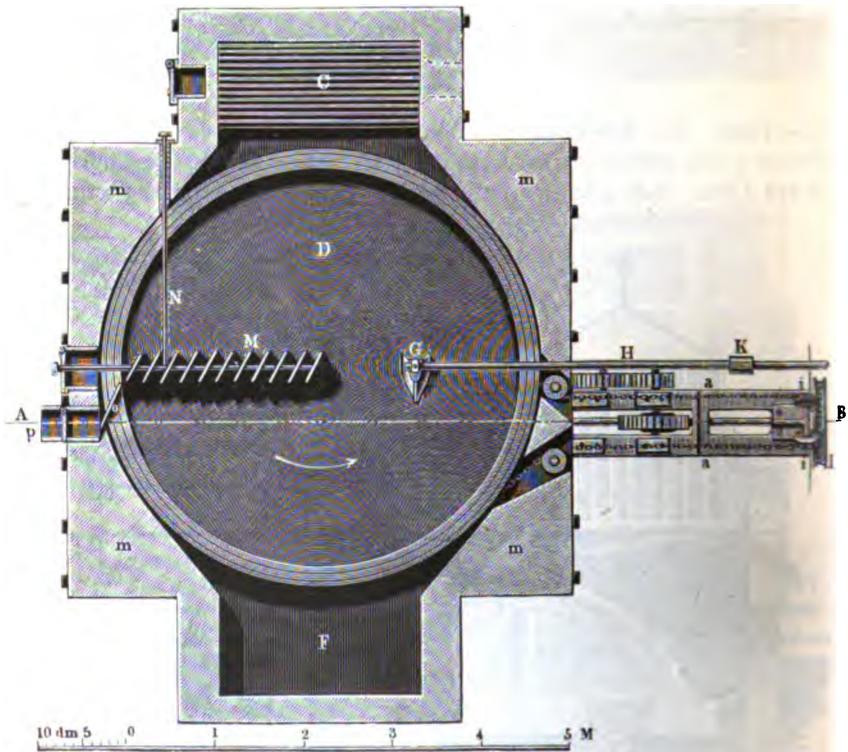


Erzpartien zu vermeiden, welche der Feuerbrücke zunächst liegen, und in welchen das Kupfer leicht todt geröstet werden könnte; in der That ist die heißeste Partie dieser Oefen die hinterste, und die unter dem Schutzgewölbe liegende wird nur ganz dunkelrothglühend. (Die eingeschriebenen Maße sind englische.)

5. **Mechanischer Röstofen mit rotirendem Heerd**, erfunden 1872 von **Gibbs** und **Gelsharpe**, und in zwölf Exemplaren in den **Bede Metal Works** neben den vorigen fungirend.

Die Fig. 382 bis 385 stellen diesen Ofen dar. Die Ofensohle besteht aus einer kreisrunden Pfanne aus Kesselblech *bb*, welche mit Chamottesteinfutter *D* versehen ist, welches letztere den Boden des eigentlichen Röstraumes herstellt. Der Röstraum wird ferner durch die Seitenmauern *mm* und das Gewölbe *n* begrenzt; an der einen Seite desselben befindet sich eine Feuerung *C*, deren Flamme über den Herd weg nach *F* schlägt, von wo sie, zugleich mit den Röstgasen, in einem unterirdischen Canale nach dem Säurecondensator zieht. Die Pfanne *bb* ruht auf einer stehenden Welle, welche vermittelst der röhrenförmigen Arme *gg*, der

Fig. 383.

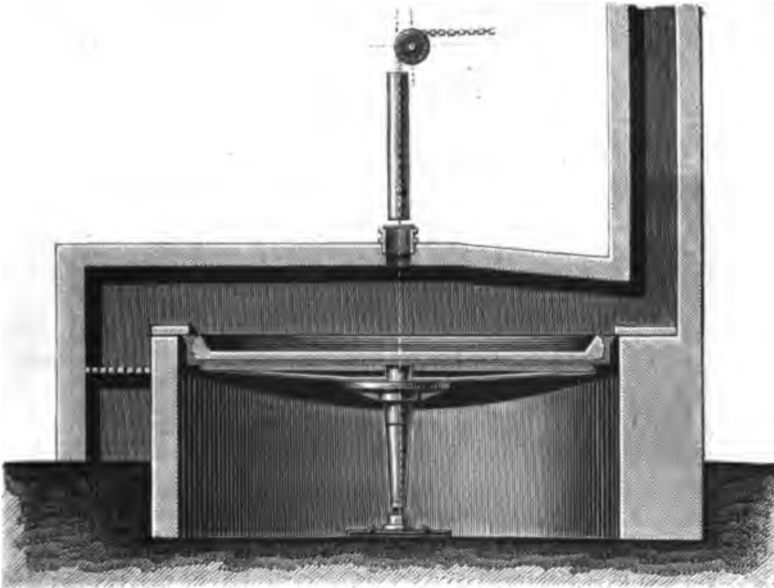


zwischen diesen befindlichen Büchse und des Zapfenlagers am Boden ihre Führung empfängt. Die Welle geht unten in einen Spurzapfen aus, welcher in dem erwähnten Lager läuft; eine kleine, durch die Maschine mit betriebene, Pumpe pumpt fortwährend aus einem Blechgefäße Oel in das Lager ein, dessen Ueberfluß in das Blechgefäß zurückläuft. Die Bewegung der Pfanne um ihre senkrechte Axe erfolgt von der Betriebswelle *L* aus vermittelst einer endlosen Kette *a*, welche über die größere Rolle *I*, die Leitrollen *ii* und in einer unter der Pfanne *g* angebrachten Hohlkehle um diese herum läuft. Von derselben Welle geht die mechanische Bearbeitung der Ofenbeschickung aus, welche durch den in radialer

Richtung langsam hin- und hergehenden, gußeisernen Pflug *G* geschieht. Dieser empfängt seine Bewegung von der Schnecke *c* aus, welche, wie die punktirten Linien andeuten, die Zähnräder *d* und *e* treibt; an dem letzteren befindet sich eine Kurbelwarze, welche mittelst einer Beutelstange *f* ihre Bewegung auf einen Hebelarm überträgt, der mit seinem obereren, gabelförmigen Ende vermittelst in Coulissen gehender Zapfen das Querhaupt *K* und die Pflugstange *H* in hin- und hergehende Bewegung setzt.

Indem sich nun gleichzeitig der kreisförmige Ofenherd in seiner horizontalen Ebene umdreht, und der an der Stange *H* sitzende Pflug *G* langsam hin und her geht, wird der ganze Inhalt der Röstpost gründlich umgewendet, und zwar sind die Geschwindigkeiten so angeordnet, daß während eines Umganges der

Fig. 384.

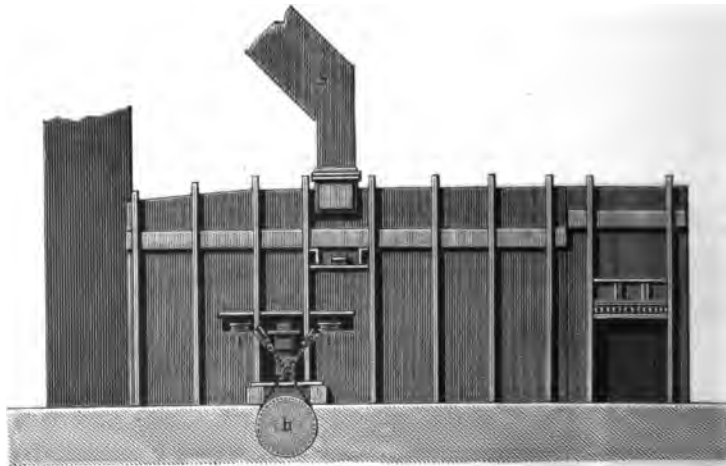


Pfanne *b* der Pflug *G* nur einmal vom Centrum zur Peripherie oder umgekehrt vorrückt. Zur Beschickung des Ofens dient ein länglicher Trichter *E*, welcher in einen Schlitz des Gewölbes eingelassen und für gewöhnlich durch einen Schieber verschlossen ist. Zum Ausräumen des Ofens dient ein System von diagonal zum Ofen, aber parallel zu einander gestellten und fest verbundenen Eisenplatten *M* aus sehr starkem Kesselblech, welche während der Arbeit über dem Ofen hängen und durch Kette und Gegengewicht balancirt sind. Sie hängen vertical über einem radialen, durch einen Schieber verschließbaren Schlitz im Ofengewölbe, welcher eine Fortsetzung des den Trichter aufnehmenden Schlitzes bildet, und werden durch diesen, wenn es Zeit zum Ausräumen ist, durch das Gewölbe bis auf die Ofensohle niedergelassen. Sie werden dann in ihrer Stellung durch die von außen eingeschobene Stange *N* festgehalten. Die Figuren zeigen die Ausräume-

platten gerade in Function. Bei der Umdrehung des Heerdes wirft dann eine jede der Platten das ihr zugeführte Röstgut gegen die Peripherie hin in den Pfad der zunächst nach außen stehenden Platte, von welcher es bei der nächsten Umdrehung wieder weiter nach außen geworfen wird, bis es schließlich an der in der Arbeitsöffnung angebrachten Platte *o* ankommt, und aus dem Heerdrande heraus in eine Rinne *p* geworfen wird, durch welche es auf den Boden außerhalb des Ofens fällt.

Damit sich die Pfanne frei um ihre Axe drehen könne, stehen die Seitenwände *mm* 25 mm von dem Rande der Pfanne ab; die dazwischen emporsteigende Luft ist es namentlich, welche die Röstung bewirkt. Das Mauerwerk reicht bis ganz auf die Hüttensohle, und die unter dem Heerde befindliche Maschine ist nur durch eine eiserne Thür zugänglich, also vor dem Kohlen- und Erzstaube geschützt. Alle Theile der Maschinerie sind außerordentlich stark gearbeitet und halten da-

Fig. 385.



durch sehr lange ohne Reparaturen, ausgenommen der gußeiserne Pflug *G*, welcher alle vierzehn Tage ausgewechselt werden muß, was aber immer weniger kostet, als der Verschleiß der Gezähe bei den Handöfen. Auch die Ausräumungsplatten leiden sehr wenig, weil sie der Wirkung der Hitze immer nur ganz kurze Zeit ausgesetzt sind. Die in den Bede Metal Works befindlichen zwölf mechanischen Röstöfen werden durch zwei Dampfmaschinen von je achtzehn effectiven Pferdestärken mehr als ausreichend versorgt.

Bei sämmtlichen Ofenconstructionen wird derselbe Zweck verfolgt, und ist demnach die Arbeitsweise eine ähnliche. Es soll nämlich in allen Fällen das Erz vollständig abgeröstet werden, und zwar so weit, daß das Kupfer in Sulfat übergeht und wegen der Anwesenheit des Kochsalzes sich sofort mit diesem in Kupferchlorid und Glaubersalz umsetzt, während das Eisen so gut wie vollständig in Eisenoxyd übergehen und dadurch unlöslich werden soll. Jedenfalls wird bei diesem Processe, wegen der gleichzeitigen Einwirkung von SO_3 und O auf NaCl,

auch Chlor frei, welches zur Chlorirung des Kupfers (und der anderen vorhandenen Metalle) sehr beitragen wird. Daneben wird aber namentlich Chlorwasserstoff gebildet, welcher die Oxyde des Kupfers, Silbers, Zinks ꝛc. in Chloride verwandelt, während das Eisenchlorid bei der Rösttemperatur nicht mehr bestehen kann, also auch nicht bei dieser entsteht. Die Bildung von Salzsäure wird in Oker absichtlich durch Anwendung von Carnallit statt Kochsalz befördert, weil das in ersterem vorhandene wasserhaltige Chlormagnesium bekanntlich sehr leicht in MgO und HCl zerfällt. Nöthig ist dies jedoch durchaus nicht, da eben schon das bei der Röstung entstehende $CuSO_4$ mit $2\,NaCl$ sich in $CuCl_2$ und Na_2SO_4 umsetzt. Uebrigens entsteht auch stets Kupferchlorür, Cu_2Cl_2. Wegen der Flüchtigkeit und Unbeständigkeit der Chlorverbindungen des Kupfers bei sehr hohen Temperaturen darf man nicht über schwache Rothgluth hinausgehen, wobei der in den Abbränden noch etwa vorhandene Kupferkies nur unvollständig abgeröstet und deshalb auch nicht chlorirt wird. Es darf also solcher roher Kupferkies (Halbschwefelkupfer) nicht in irgend erheblicher Menge in den Abbränden vorkommen, wenn man den nassen Extractionsproceß anwenden will, und sind deshalb Erze mit mehr als 8 Proc. Kupfer, deren Abröstung in den chemischen Fabriken nie vollständig genug geschehen kann, nicht mehr durch diesen Proceß, sondern durch den Schmelzproceß zu Gute zu machen. In England ist das Verhältniß noch ungünstiger (siehe unten).

Vielfältige Erfahrung hat gelehrt, daß ohne Anwendung von Kochsalz, also ohne chlorirende Röstung, es nie auch nur annähernd möglich ist, den Punkt zu treffen, wo das leichter zersetzbare Ferrisulfat schon zerlegt ist, während das schwerer zersetzbare Kupfersulfat noch als solches existirt, also wo das Eisen in unlöslicher, das Kupfer in löslicher Form vorhanden ist. Wenn Eisenoxyd in löslicher Form zurückbleibt, so geht es natürlich in die Laugen über und verursacht bei der Kupferfällung einen großen Verlust an metallischem Eisen zur Reduction der Ferrisalze zu Ferrosalzen. Wenn umgekehrt schon viel Kupfer ebenfalls in unlösliche Form übergegangen ist, so braucht man mehr Salzsäure zu dessen Auflösung. Ganz vermeiden läßt sich eine Bildung von in Wasser unlöslichem Kupferoxyde und Kupferchlorür auch bei keiner Methode der chlorirenden Röstung.

Der Röstproceß wurde von Wedding zu Widnes bei einem Gasflammofen in allen Einzelheiten beobachtet und beschrieben. Die Röstpost von 2250 kg Erz, mit Beimischung von 17 Proc. Salz, wird nach dem Herablassen auf den Heerd auf diesem ausgebreitet und ganz allmälig erhitzt, bis an der Feuerbrücke schwache Rothgluth eintritt; man wendet nach einer Stunde um und überläßt das Erz bei abgeschlossenem Gas sich selbst und der durch die Luftcanäle einströmenden Luft, so daß nach zwei Stunden an der Feuerbrücke kaum noch ein Glühen wahrzunehmen ist. Nach einstündigem Rösten ist von dem Kupfergehalte der Post

mit Wasser	ausziehbar	54 Proc.;	nach drei Stunden	51 Proc.
„ Salzsäure	„	38 „	„ „ „	42 „
„ Salpetersäure	„	8 „	„ „ „	7 „

Nach Verlauf von drei Stunden ist die Post ganz dunkel und wird nun mit einem 7 bis 10 cm breiten Spatel, mit Harke und Kratze gut durchgearbeitet: Nachfeuern sollte dabei nicht mehr nöthig sein, weil schon von Anfang an die Temperatur hoch genug gesteigert sein soll; bei dem Umkrählen der Post, welches mit kleinen Unterbrechungen jetzt regelmäßig geschieht, erhöht sich die Temperatur von selbst durch die chemischen Reactionen, was nach $4^3/_4$ Stunden (vom Anfang an gerechnet) bemerklich wird, bis die Hitze nach $5^1/_4$ Stunden auf dunkle Kirschrothgluth gestiegen ist. Bis zu diesem Punkte entwickeln sich reichlich weiße Dämpfe und blaue Flammenscheine; von jetzt an nehmen diese ab, und es ist die Hauptaufgabe des Rösters, darauf zu sehen, daß die Erhitzung des Röstgutes eine gleichmäßige werde und daß nicht einzelne Stellen stärkere blaue Flammenscheine zeigen als andere. Nach $6^1/_2$ Stunden sind diese fast ganz verschwunden, und dieser Umstand, zugleich mit der grünlichgrauen Farbe des Röstgutes, sind die praktischen Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Gare. Man zieht jetzt Probe, und wenn deren Untersuchung die Beendigung des Röstprocesses ergiebt, so zieht man das (jetzt $6^1/_2$ bis $6^3/_4$ Stunden im Ofen befindliche) Erz aus demselben heraus. Von dem Kupfergehalte sind jetzt

75 Proc. mit Wasser,
20 „ „ Salzsäure,
5 „ „ Salpetersäure

zu extrahiren. Bei guten Arbeitern dauert das Rösten mit dem Gasflammofen nur sechs Stunden.

Wedding bemerkt, daß der Schwefelgehalt der wässerigen Auszüge continuirlich zunimmt, und daß Proben der gerösteten Erze von verschiedenen Werken beweisen, wie ungleichmäßig der Proceß ausgeführt wird, daß aber bei sorgfältigster Arbeit in der That die besten Resultate erzielt werden. Es ist eben die Aufgabe des Rösters, zunächst das Röstgut zu erhitzen und dadurch die chemischen Reactionen einzuleiten, dann aber dieselben bei möglichst niedriger Temperatur bis zum Ende zu unterhalten und gleichmäßig durch das ganze Erzquantum zu verbreiten. Sehr wesentlich ist es, das Erz nie länger im Ofen zu lassen, als genau erforderlich; dies wird erschwert durch die Höhe der Erzschicht (13 bis 15 cm), welche aber andererseits den Chlorirungsproceß erleichtert, da die in dem, von oben und vom Boden erhitzten, Erze aufsteigenden Gase um so mehr Gelegenheit haben, mit allen Theilen desselben in Berührung zu kommen.

Es liegt auf der Hand, daß der von Wedding beschriebene Röstproceß von der Geschicklichkeit der Arbeiter durchaus abhängig ist, während man bei dem mechanischen Ofen von Gibbs und Gelstharpe sein Augenmerk ausschließlich auf die Feuerung zu richten braucht. In der That ist bei dem so viel gründlicheren continuirlichen Umrühren in dem mechanischen Ofen eine geringere Temperatur erforderlich, welche nie bei Tage sichtbare Rothgluth erreicht.

Zu Oker, wo man ebenfalls Gasöfen mit Unterfeuer und über den Herd direct über die Charge zurückkehrender Flamme anwendet, erhitzt man jede Charge von 2500 kg Erz mit 15 Proc. Kalisalz innerhalb vier Stunden zur schwachen Rothgluth, unterbricht dann die Feuerung und krählt ununterbrochen um. In

Folge der eingeleiteten chemischen Reactionen steigert sich die Temperatur zunächst noch von selbst, geht aber zu Ende der Röstperiode wieder zurück. Während der „Krählperiode", welche circa fünf Stunden dauert, werden die Luftschieber der Gasfeuerung geöffnet, um der atmosphärischen Luft Zutritt zu dem Röstgute zu gestatten; nach Beendigung derselben wird das Erz gezogen und der Ofen von Neuem besetzt. Alle 24 Stunden werden zwei Chargen gemacht.

I. Das Röstgut, in der Mitte des Röstprocesses entnommen (von einer mit 20 Proc. Carnallit versetzten Post), zeigte:

In Wasser löslich

Cu	1,94	Proc.	berechnet	als	$CuCl_2$	3,11	Proc.
Ag	0,003	"	"	"	$AgCl$	0,004	"
Fe	0,74	"	"	"	$FeCl_2$	1,68	"
Al_2O_3	0,12	"	"	"	$Al_2(SO_4)_3$	0,39	"
Mn	0,69	"	"	"	$MnCl_2$	1,58	"
Ni	0,20	"	"	"	$NiCl_2$	0,44	"
Zn	1,60	"	"	"	$ZnCl_2$	3,40	"
CaO	2,76	"	"	"	$CaCl_2$	6,27	"
MgO, K_2O, Na_2O			"	"	Sulfate	18,15	"
						35,024	Proc.

In Wasser unlöslich:

Cu	4,32	Proc.	berechnet	als	CuO (löslich in HCl)	5,12	Proc.
					Cu_2S (löslich in Königswasser)	0,29	"
Pb	0,39	"	"	"	$PbSO_4$	0,57	"
Fe	34,49	"	"	"	Fe_2O_3	45,38	"
					$Fe_2(SO_4)_3$	3,27	"
					FeS_2	2,64	"
Al_2O_3	3,30	"	"	"	Al_2O_3	3,30	"
Mn	0,03	"	"	"	Mn_2O_3	0,04	"
Zn + Ni	0,29	"	"	"	ZnO + NiO	0,36	"
CaO	0,45	"	"	"	$CaSO_4$	1,09	"
SO_3	1,86						
S	1,47						
Cl	Spur						
Unlöslich in Säuren						2,96	"
						65,02	Proc.

II. Röstgut nach Beendigung des Röstprocesses entnommen:

In Wasser löslich:

Cu	3,86	Proc.	berechnet	als	$CuCl_2$	8,17	Proc.
Ag	0,005	"	"	"	$AgCl$	0,006	"
Fe	0,60	"	"	"	$FeCl_2$	1,38	"
Al_2O_3	0,17	"	"	"	$Al_2(SO_4)_3$	0,56	"
Zn	1,64	"	"	"	$ZnCl_2$	3,42	"
Mn	0,75	"	"	"	$MnCl_2$	1,71	"
Ni	0,07	"	"	"	$NiCl_2$	0,15	"
CaO	1,60	"	"	"	$CaCl_2$	3,17	"
MgO, K_2O, Na_2O			"	"	Sulfate	20,50	"
						39,036	Proc.

In Wasser unlöslich:

Cu	2,57	Proc.	berechnet	als	CuO . . .	3,18	Proc.
					Cu_2S . . .	0,03	"
Pb	1,17	"	"	"	$PbSO_4$ . .	1,26	"
Fe	34,56	"	"	"	Fe_2O_3 . .	47,91	"
					$Fe_2(SO_4)_3$.	1,02	"
					FeS_2 . . .	1,18	"
Al_2O_3	0,44	"	"	"	Al_2O_3 . .	0,44	"
Zn	0,37	"	"	"	ZnO . . .	0,46	"
Mn + Ni	Spur						
CaO	0,49	"	"	"	$CaSO_4$ . .	1,19	"
SO_3	1,49	"					
Cl	Spur						
S	0,64	"					
Unlöslich in Säuren	. . .				. . .	3,69	"
						60,36	Proc.

Auch in Bezug auf den Salzzusatz ergiebt sich für den mechanischen Ofen der Vortheil, daß in ihm unter sonst gleichen Umständen nur 7½ Proc. Salz nöthig sind, während man mit den Handöfen das Doppelte braucht. In vielen Fällen wird nur ein Theil des Salzes gleich dem Erze zugemischt und noch mehr nachträglich zugesetzt. Bei den Muffelflammöfen röstet man zuerst neun Stunden mit 12 Proc. Salz und dann mit weiteren 8 Proc. Salz noch drei Stunden lang.

Bei den combinirten Oefen mit Schutzgewölbe ist das Erzgewicht 2850 kg und die Röstdauer acht Stunden, bei den mechanischen Oefen 5080 kg Erz und neun Stunden Röstdauer. Bei Muffelöfen (mit sechs Arbeitsthüren, alle

gleichzeitig abröstend) beobachtete ich Röstposten von 1800 kg mit sechsstündiger Röstdauer.

Gibb giebt folgende Analysen des mit verschiedenen Arten von Oefen erhaltenen Röstgutes:

	Gasofen		Muffelofen		Mechanischer Ofen	
	Proc.	Proc. Cu	Proc.	Proc. Cu	Proc.	Proc. Cu
Kupferchlorid	4,03 =	1,90	4,25 =	2,00	6,70 =	3,15
Kupferchlorür	0,32 =	0,20	0,35 =	0,21	0	
Kupferoxyd	1,26 =	1,00	0,88 =	0,70	0,32 =	0,25
Chlornatrium	2,50		3,40		0,90	
Natriumsulfat	13,18		17,40		14,03	
Unlösliches Kupfer		0,15		0,12		0,13
Total Kupfer		3,25		3,03		3,53

Die Hauptsache bleibt immer, daß so wenig Kupfer als möglich in einem in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Zustande verbleibt; in den obigen Fällen schwankt dieses Quantum nur zwischen 0,12 bis 0,15 Proc., und das nur einen kleinen Bruchtheil eines Procentes günstigere Resultat der Muffelöfen soll nach Gibb durch vermehrten Brennmaterialaufwand (50 bis 100 Procent) mehr als compensirt werden. Am günstigsten stellt sich das Verhältniß bei dem mechanischen Ofen, in welchem so gut wie gar kein Kupferchlorür und selbst bei den schlimmsten Erzen selten über 1/4 Proc. Kupferoxyd entsteht. Zu Oker hat sich als Durchschnittsresultat der continuirlich vorgenommenen Proben herausgestellt, daß von dem in den Erzen enthaltenen Kupfer 75 Proc. in Wasser, 20 Proc. in verdünnter Salzsäure und 5 Proc. in Königswasser löslich sind.

Wenn der Kupfergehalt des Pyrites über 4 Proc. steigt, so kann man denselben (oder die Abbrände davon) in England durch den nassen Extractionsproceß nicht mehr mit Vortheil verwerthen. Auf den Bede Metal Works sind viele Versuche mit reicheren Erzen gemacht worden, haben aber ergeben, daß schon bei 6 Proc. Kupfergehalt das Salz, die Kohlen und der Arbeitslohn zu theuer kommen. Vor Allem aber spielt hier ein anderer Umstand mit: bei der in England allgemein üblichen, höchst irrationellen cornischen Kupferprobe wird etwa 2 Proc. zu wenig Kupfer angezeigt, was bei einem armen Erze natürlich einen viel größeren relativen Theil des ganzen Kupfergehaltes (oft über die Hälfte) ausmacht, als bei reicheren, und dadurch stellen sich erstere für den nassen Extractionsproceß vortheilhafter als letztere. Im Unterharz, wo dieser Grund wegfällt, findet man, daß man noch bei einem Kupfergehalte der Erze von bis 8 Proc. den nassen Extractionsproceß mit Vortheil anwenden kann.

Der Schwefelgehalt der Erze soll zum Kupfergehalte in einem bestimmten Verhältnisse stehen, wie schon oben bemerkt; bei vierprocentigen Erzen soll der Schwefelgehalt höchstens auf 6 Proc. steigen dürfen; erwünschter und gewöhnlicher ist ein dem Kupfergehalte gleicher Procentsatz an Schwefel. Wenn er

dagegen noch weiter herabsinkt, so muß man etwas frischen Pyrit zusetzen. Je höher der Schwefelgehalt ist, um so mehr Salz muß man zusetzen und um so länger dauert die Röstung.

Die Proben, welche man zur Beurtheilung der Röstung anstellt, sind sehr einfacher Art, was schon darum nöthig ist, weil sie sehr schnell angestellt werden müssen. Man laugt ein bestimmtes Maß des Röstgutes, ohne Abwägen, mit Wasser und verdünnter Salzsäure, ganz wie im Großen, aus, kocht den Rückstand dann mit Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und läßt absitzen; die mehr oder weniger tiefblaue Farbe der Cuprammoniumlösung giebt dann schon hinreichenden Aufschluß über den Gehalt der Probe an unlöslichem Kupfer.

Condensation der Röstgase. Bei allen beschriebenen Ofenconstructionen sind diese mit den Feuergasen gemengt, mit Ausnahme der Muffelöfen; doch sind die Röstgase auch in diesen mit Luft so gemengt, daß eine Condensation von starker Säure dabei nicht möglich ist. Zwar wird die Säure aus Muffelöfen immer etwas stärker als aus offenen Flammöfen; es kommt aber darauf wenig an, da ja ohnehin diese Säure nur in ganz verdünntem Zustande zum späteren Auslaugen gebraucht wird. In den Röstgasen sind (neben Sauerstoff und Stickstoff) wesentlich enthalten: schweflige Säure, Schwefelsäure (als Anhydrid), Salzsäure, Chlor und sehr geringe Quantitäten von Metallchloriden. Henderson hatte vorgeschlagen, das Kupfer ganz und gar als Chlorid zu verflüchtigen und in den Condensationsthürmen aufzufangen; dieser Vorschlag hat sich aber als ganz unpraktisch erwiesen. Die geringe Menge von Kupfer (circa $^1/_4$ Proc. des ganzen Kupfergehaltes), welche in die Condensationsthürme übergeht, ist doch nicht verloren, da man die condensirte Säure zur Auslaugung des Röstgutes braucht.

Die Condensation der aus den Röstöfen entweichenden Gase erfolgt in Thürmen ganz ähnlicher Art, wie sie später bei der Salzsäure ausführlich beschrieben werden sollen, also aus Mauerwerk mit Theer und Sand als Mörtel, oder besser aus mit Theer getränkten Sandsteinplatten gebaut und mit Koksstücken, feuerfesten Steinen u. dergl. gefüllt. Bei Muffelöfen kann man Koksfüllung anwenden, aber bei allen übrigen Oefen muß man die Thürme mit Ziegeln u. dergl. füllen und von vorn herein größer machen, weil sie die Feuergase sowohl als die Röstgase aufzunehmen haben. Ihre Dimension muß sich ganz nach der Größe der Anlage richten; für zwölf Oefen genügt ein Thurm von 2,5 m Seite und 12 bis 15 m Höhe im Lichten. Die Ofengase treten unten ein, begegnen einem von oben in den Thurm einlaufenden Wasserstrahle, welcher die Säuren aus ihnen auswäscht und treten oben wieder aus, um in einem Canale oder Rohr abwärts geführt zu werden und in die Esse zu gelangen.

Man findet auch Thürme aus weiten Thonröhren, wie sie gleichfalls im zweiten Bande bei der Salzsäure beschrieben werden.

Die sämmtliche darin condensirte Flüssigkeit (ein Gemisch von schwacher Schwefel- und Salzsäure; die schweflige Säure wird bei der Condensation durch das Chlor in Schwefelsäure übergeführt) wird bei der folgenden Operation, der Laugerei, benutzt und reicht häufig noch nicht einmal aus, um alles Kupferoxyd und Kupferchlorür aufzulösen.

Auslaugen der abgerösteten Mischung. Dieselbe wird in kleinen Wagen (Hunden) mittelst schmalspuriger Eisenbahnen über jeden der Auslaugekästen gebracht und in diese entleert. Das einzige für diese zu Gebote stehende Material ist Holz; die meisten Metalle sind durch die saure Natur der Auslaugungsflüssigkeit, Stein, Asphalt &c., durch Kostspieligkeit und durch die Hitze des Röstgutes ausgeschlossen. Da es aber unmöglich ist, so große Holzgefäße gegen die unumgängliche rauhe Behandlung und die heißen sauren Laugen dicht zu halten, so ist der ganze Boden des Laugereigebäudes mit einer dicken Schicht Asphalt überzogen und nach einer Seite hin geneigt, so daß alle aus den Fugen der Gefäße auslaufenden kupferhaltigen Laugen nach einem Sammelbrunnen ablaufen. Nach demselben Sammelbrunnen leiten thönerne Rinnen hin, welche in den Boden eingelassen sind und in welche die gesättigten Kupferlaugen abgezogen werden.

Die Auslaugekästen selbst sind viereckig, etwa 3,4 m im Quadrat oder etwas größer und 1,2 bis 1,6 m im Lichten tief. Sie bestehen aus trockenen, gut abgehobelten Bohlen von 75 mm Stärke, welche durch Eckbalken, Schraubenbolzen &c. zusammengehalten werden. Die Fugen werden durch Zwischenlegen von etwas Mennigkitt vor dem Zusammenschrauben gedichtet, diejenigen des Bodens noch besonders durch getheerten Hanf kalfatert und das ganze Gefäß mit heißem Theer angestrichen. (Zu Oker wendet man ausgebleite Holzgefäße an, deren Kosten sehr hoch und welche wohl auch vielen Reparaturen ausgesetzt sind.) Auf ihren Boden kommen hochkantige Latten, dann gelochte Thonplatten oder Bretter; auf diesem Losboden wird eine Schicht von gesiebten Schlacken aus den Feuerungen ausgebreitet und zuletzt kommt eine 7 bis 15 cm hohe Schicht von Haidekraut oder Koks. Zu Oker nimmt man als Filtrirschicht Stroh. Zur Leitung für die Laugen dienen thönerne und Kautschukröhren von 75 bis 100 mm Durchmesser, letztere mit eisernen Quetschhähnen. Um die Laugen von einem Bottich auf den anderen, oder von dem Sammelbrunnen in die Bottiche &c. zu drücken, sind einfache Injectoren von Thonmasse vorhanden. In jedem Bottich ist ein Dampfrohr zur Erwärmung angebracht.

In jedes Gefäß kommen nun etwa 10 Tons Röstgut, noch ganz heiß von den Oefen, und werden zunächst mit schwächerer Lauge von früheren Operationen eben bedeckt, welche sich durch die Hitze der Masse selbst erwärmt. Nach ein bis zwei Stunden wird die nun verstärkte und gesättigte Lauge durch ein Zapfenloch unter dem Losboden abgelassen und kommt zur Fällung mit Eisen. Alsdann wird das Zapfenloch geschlossen und die Laugerei mit heißem Wasser fortgesetzt, wobei man schwächere Laugen erhält, welche zunächst auf ein neubeschicktes Gefäß gedrückt werden, wie eben beschrieben. Man laugt gewöhnlich auf diese Weise dreimal aus und bekommt dadurch alles in Wasser lösliche Salz, welches das meiste und reinste Kupfer und 95 Proc. des in den Kiesen enthaltenen Silbers enthält. Dann folgt ein öfteres (bis sechsmaliges) Auslaugen mit der in den Condensationsthürmen enthaltenen, schwachen Säure, oder, wenn diese nicht ausreicht, mit angekaufter, stark verdünnter Salzsäure. Bei mechanischen Oefen ist dies nicht nöthig, weil in diesem Falle das Kupferchlorid ohnehin meist in Wasser löslich ist, aber gewöhnlich bei durch Handarbeit betriebenen Oefen.

Die Ersparniß von Säure beim Auslaugen ist nicht nur dann von Wichtigkeit, wenn ein Theil derselben angekauft werden muß, sondern selbst wenn genügend Thurmsäure vorhanden ist, weil man mit der letzteren dem Kupfer Arsen und Wismuth zuführt. Die bei Anwendung von Säure entstehenden Laugen enthalten nämlich viele Verunreinigungen, namentlich auch Arsen, Wismuth, Antimon und Blei, nach Gibb auf 100 Thle. Kupfer 5,4 Thle. Arsen und 0,3 Thle Wismuth, und werden daher in den meisten Werken besonders behandelt, weil sie ein viel unreineres Kupfer geben.

Hauptregel ist es, jede Lauge nur wenige Stunden auf dem Erze stehen zu lassen; die neun Waschungen jedes Gefäßes sollen mit dem Ein- und Ausräumen nur zwei Tage dauern; für je 5 Tons täglich erhaltenen Röstgutes braucht man also je einen Kasten, und außerdem noch im Ganzen einige mehr zur Reserve.

Der Rückstand von der Auslaugerei wird nach einigem Abtropfen auf eine Halde gestürzt und später an Eisenhütten abgegeben. Es ist gerade dieser Rückstand, dessen Werth den nassen Kupferextractionsproceß in diesem Falle vortheilhafter als den trockenen macht, da man es gelernt hat, ihn als ein werthvolles Eisenerz zu behandeln, wobei es unter dem Namen „purple ore“ oder „blue billy“ geht. Seine Zusammensetzung geht aus folgenden Analysen von ziemlich typischen Proben hervor:

Eisenoxyd	90,61	95,10
Kupfer	0,15	0,18
Schwefel	0,08	0,07
Phosphor	0	—
Bleisulfat	1,46	1,29
Calciumsulfat	0,37	0,49
Natriumsulfat	0,37	0,29
Chlornatrium	0,28	—
Unlösliches	6,30	2,13
	99,62	99,55
Metallisches Eisen	63,42	66,57

Dieses Erz ist also sehr reich an Eisen, ganz frei von Phosphor und enthält sehr wenig Schwefel; sein geringer Kupfergehalt stiftet durchaus keinen Schaden. Der einzige ihm anhängende Nachtheil ist der Zustand der feinen Zertheilung, in welchem es sich befindet. Man hat, aber ohne pecuniären Erfolg, versucht, es mit Kalk einzubinden und in Hochöfen zu verwenden (vergl. oben S. 711); dagegen ist man dahin gekommen, es direct in seinem pulverigen Zustande zu ein Sechstel und selbst ein Viertel in Gattirung mit anderen, stückigen, Eisenerzen zu verhütten, mit Kalkstein als Zuschlag; man kann sowohl graues als weißes Roheisen daraus erblasen. Die größte Menge dieses Erzes wird jedoch zur Fütterung (fettling) des Bodens und der Seiten von Puddelöfen, an Stelle von Frischschlacken und Rotheisenstein, benutzt, wozu es sich vorzüglich eignet. Seine directe Umwandlung in Schmiedeisen und Stahl ist im Großen

mit Erfolg durchgeführt worden (Du Puy, Chem. News 39, 36). Zu Oker wird es mit Leichtigkeit bei den dort durchgeführten Hüttenprocessen verwendet, wobei sein geringer Rückhalt an Kupfer noch nützlich verwendet wird; man erhält dort auf 100 Thle. Abbrände etwa 75 Thle. Extractionsrückstände von folgender Zusammensetzung:

Eisenoxyd	79,0 Proc.
Thonerde	3,0 „
Magnesia und Alkalien	1,0 „
Kalk	2,5 „
Schwefelsäure	5,5 „
Unlöslich in Säuren	6,0 „

Das purple ore wird um so mehr geschätzt, je freier es von kieseliger Gangart ist, und aus diesem Grunde wird das von spanischen und portugiesischen Kiesen stammende dem aus Norwegen kommenden vorgezogen.

Behandlung von bleihaltigen Pyritrückständen. Das Blei, welches in vielen Pyriten enthalten ist, bleibt als Sulfat im Rückstande, und bei dessen Behandlung auf Kupfer findet sich das Bleisulfat dem Eisenoxyd beigemengt, dessen Verwerthung im Hochofen es nur benachtheiligen kann. Schaffner (Fischer's Jahresber. 1880, S. 136) beseitigt und verwerthet das Blei in folgender einfacher und billiger Weise. Nachdem das Erz wie gewöhnlich chlorirend geröstet und ausgelaugt worden ist, wodurch auch die löslichen schwefelsauren Salze entfernt werden, giebt man auf die Auslaugerückstände eine Chlorcalciumlösung (beim Weldon-Processe in großer Menge als Nebenproduct gewonnen) von 6 bis 8° B., auf circa 40° erwärmt, und säuert mit Salzsäure an. Unter diesen Bedingungen entsteht sofort durch Wechselzersetzung Gyps und Chlorblei, welche in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben. Man läßt die Lauge ab und über metallisches Eisen fließen, wodurch das Blei metallisch gefällt wird. Nach dem Auswaschen ist das Eisenerz ganz frei von Bleisulfat. Zugleich entfernt die Behandlung mit Chlorcalcium die letzten Spuren von Kupfer und Silber aus dem Erze, da sowohl Kupferchlorür als Chlorsilber in der Chlorcalciumlauge löslich sind; sie werden gleichzeitig mit dem Blei ausgefällt. Uebrigens ist das Blei in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von $PbCl_2$ in $CaCl_2$ mit Schwefelwasserstoff kaum nachzuweisen.

Wo man das Kupfer mit schwammförmigem Eisen fällt, wird ein Theil des purple ore zur Darstellung des letzteren verwendet.

Die Wirkung des Auslaugens geht am besten aus folgender Tabelle von Gibb hervor, welche zugleich den großen Unterschied zwischen den durch Handarbeit betriebenen und den mechanischen Röstöfen erweist:

	Mechanischer Ofen	Proc. Cu	Handofen	Proc. Cu
Löslich in Wasser:				
Kupferchlorid	4,16	1,96	3,81	1,82
Kupferchlorür	0	—	0,19	0,12
Kupfersulfat	1,83	0,81	0	—
Ferrosulfat	0,15	—	0	—
Ferrisulfat	0,75	—	0	—
Zinksulfat	2,01	—	1,95	—
Calciumsulfat	1,29	—	1,39	—
Natriumsulfat	9,17	—	11,13	—
Natriumchlorid	0	—	2,64	—
Löslich in verdünnter Salzsäure:				
Kupferoxyd	0,015	0,01	0,33	0,21
Kupferchlorür	0,225	0,18	1,01	0,81
Bleisulfat und Eisenoxyd	nicht best.	—	nicht best.	—
Rückstand (durch Differenz) „Purple Ore“	80,40	0,08	77,55	0,11
	100,00	3,04	100,00	3,07

Die Zusammensetzung der Kupferlauge ist nach Gibb in Grammen per Liter:

von Handöfen		von mechanischen Oefen	
Natriumsulfat	144,1	Natriumsulfat	110,9
Natriumchlorid	63,9	Natriumchlorid	4,1
Chlor in Verbindung mit Schwermetallen	67,1	Kupferchlorid	53,2
Kupfer	53,0	Kupferchlorür	0,8
Zink	6,9	Zinksulfat	10,1
Blei	0,6	Bleisulfat	0,8
Eisen	0,5	Ferrosulfat	4,3
Calcium	0,7	Calciumsulfat	5,0
Silber	0,047	Silber	nicht best.

Zu Oker wird der Proceß folgendermaßen geführt. Man laugt das Röstgut in Posten von je 5 Tons, und zwar zuerst mit der sogenannten Endlauge, welche sich im Verlaufe des Processes immer wieder regenerirt, aus. 100 Thle. der letzteren von 1,145 Vol.-Gew. = 18° B. enthielten:

Cu	Pb	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO	MnO	CoO + NiO
0,015	Spur	2,14	0,15	0,11	0,06	0,31	0,01

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Trockensubstanz im Ganzen
0,12	0,52	2,61	2,56	5,89	Spur	14,495 Proc.

Diese Laugen, welche durch die Hebung mittelst des Injectors bereits auf circa 50° erwärmt sind, erhitzen sich, sobald sie mit dem Röstgute in Berührung kommen, durch Auflösung der wasserfreien Salze [jedenfalls auch durch die Hitze des Röstgutes selbst] bis nahe zum Siedepunkte und befördern dadurch den Auslaugeproceß. Wenn das Röstgut von der Endlauge vollständig durchdrungen ist, öffnet man den Abflußhahn und läßt so lange frische Endlauge zufließen, als die unten abfließende Kupferlauge noch eine blaue Färbung zeigt. Diese erste Periode dauert 4 bis 5 Stunden und liefert eine Kupferlauge von 1,355 Volum-Gewicht = 38° B. und von folgender Zusammensetzung:

Cu	Pb	Ag	Bi	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	CoO + NiO
3,71	0,01	0,005	Spur	0,29	4,97	0,58	0,04

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Summa der Trockensubstanz
Spur	0,27	10,60	12,56	8,95	0,32	42,305 Proc.

Nachdem die erste Laugung beendet ist, läßt man die in den Koksthürmen gewonnene, vorher mit Dampf zum Sieden erhitzte, verdünnte Salzsäure in die Laugekästen fließen und 24 Stunden darin wirken, zieht sie dann ab und läßt noch eine dritte Laugung mit verdünnter Schwefelsäure folgen, wofür man auf 5 Tons Erz 125 kg Kammersäure von 50° B. (53° D.), auf 8° B. (6° D.) verdünnt, und vor Anwendung zum Sieden erhitzt, gebraucht; diese läßt man zwei Tage in Berührung mit dem Erze, jedenfalls so lange, bis die entstandene Kupferlauge neutral reagirt.

Ihre Analyse zeigte:

Cu	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	Co + Ni	CaO	MgO	Alkalien
0,58	2,13	0,06	0,12	0,02	0,07	0,04	0,62

Cl	SO_2	Summa der Trockensubstanz
0,13	2,39	6,160 Proc.

Die ersten kupferhaltigen Laugen enthalten den größten Theil des Silbers und hält man sie deshalb von den später entstandenen Laugen, die ein scheidewürdiges Kupfer nicht mehr ergeben, getrennt.

Das Kupferchlorid löst sich natürlich in der Endlauge sehr leicht; auch das Kupferchlorür wird bei Gegenwart von Chloralkalien in der Wärme ohne Schwierigkeit gelöst; das Kupferoxyd endlich soll durch das Eisenchlorür der Endlaugen in Chlorür und Chlorid umgesetzt und dadurch löslich werden ($2 FeCl_2 + 3 CuO = Fe_2O_3 + Cu_2Cl_2 + CuCl_2$); aber dies könnte nur durch innige, auf mechanischem Wege bewirkte, Vermischung der Endlauge mit dem Röstgute geschehen und man zieht es deshalb vor, nur etwa 75 bis 80 Proc. des Kupfers mit der Endlauge zu lösen und den Rest durch eine Nachlaugung mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen. Man vermißt übrigens in der Abhandlung von Bräu-

ning eine Andeutung darüber, wie man der Anhäufung von Verunreinigungen in der Endlauge vorbeugt; es wird jedenfalls nur ein Theil derselben verwendet und ein anderer weglaufen gelassen, so daß stets partielle Erneuerung stattfindet.

Glendinning (Engl. Pat. Nr. 8602, 1885) verwandelt das in den Laugen enthaltene Kupferchlorür in Chlorid, indem er Luft einbläst, wobei wenigstens 2 Mol. freie HCl auf 1 Mol. Salz und nicht unter 3 Mol. $FeCl_3$ auf $2\,Cu_2Cl_2$ vorhanden sein müssen. [Es ist nicht klar, warum dies geschieht, da dann doch mehr Eisen zur Ausfällung verwendet werden muß.] Wenn Arsen zugegen ist, soll man den Ueberschuß von freier Salzsäure durch Alkali oder Kupferoxyd wegnehmen; dann wird beim Durchleiten der Luft das meiste Arsen in Verbindung mit Eisenoxyd niederfallen.

Rawson (Chem. News 49, 161) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Kupferchlorür in Kupferlaugen durch Chamäleon.

Fällung des Kupfers aus den Laugen. Es geht dieser Fällung zuweilen noch eine besondere Behandlung zur Gewinnung des Silbers voraus, welche jedoch erst am Schlusse beschrieben werden soll. Die Fällung des Kupfers geschieht jetzt überall durch metallisches Eisen, nachdem die sehr sinnreiche Methode von Gibb wieder aufgegeben worden ist. Es soll deshalb in Bezug auf die letztere auf meine ausführliche Beschreibung in Dingl. polyt. Journ. 204, 308 (Wagner's Jahresber. f. 1872, S. 183) verwiesen und hier das Princip nur mit wenigen Worten angedeutet werden. Das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, welcher in einem späteren Stadium des Processes erhalten wird; der Niederschlag von Schwefelkupfer wurde in einer Filterpresse gewaschen, gepreßt und in Flammöfen in gewöhnlicher Weise wie ein reicher Stein verschmolzen. Die saure Mutterlauge, welche das sämmtliche Glaubersalz enthielt, wurde in einem Ofen zur Trockniß verdampft, mit Kohlenklein gemischt und in einem anderen Ofen reducirt, wobei eine Schmelze mit 34,86 Proc. Schwefelnatrium und 2,40 Proc. Natriumcarbonat entstand (genaue Analyse a. a. O.). Diese wurde mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung in systematischer Weise mit unreiner, durch Verbrennung von Koks erhaltener, Kohlensäure behandelt und dabei einerseits Schwefelwasserstoff ausgetrieben, welcher eben zur Fällung des Kupfers im ersten Stadium des Processes diente, und zweitens eine Lösung von Natriumcarbonat erhalten, welche nach dem Eindampfen und Calciniren als Soda in den Handel ging. Es ließ sich das ganze Verfahren jedoch nur auf die Laugen anwenden, welche durch die mechanischen Röstöfen, also mit einem Minimum von Kochsalzzusatz, erhalten waren, denn bei den gewöhnlichen Laugen würde auf 4 Thle. Natriumsulfat 1 NaCl kommen, und dieses Gemisch eine viel zu geringhaltige Soda geben. Dieses sehr geistreiche und in seinen Einzelheiten genau durchgearbeitete Verfahren war längere Zeit in den Bede Metal Works im größten Maßstabe in Ausführung, ist aber doch wieder aufgegeben worden, theils weil die Kohlensäure zu theuer war, theils weil sich keine Ofensohle construiren ließ, welche den sauren Laugen auf längere Zeit hätte Widerstand leisten können, theils weil die Qualität der erhaltenen Soda zu ungleich war, und endlich weil man das Kupfer nur als Sulfid erhielt und also mit größeren Kosten verschmelzen mußte, als bei der Eisenfällung.

Zu dieser letzteren verwendet man entweder Schmiedeisen, oder Gußeisen (beide natürlich als Bruch) oder aus dem Rückstande reducirtes „schwammförmiges“ Eisen. Abgesehen von dem letzteren, ist das dünnste Bandeisen am besten, und werden z. B. die Bänder von Baumwollen- und Espartoballen dazu gern genommen. Doch fällt bei leichtem Brucheisen, welches nie so rein ist, als schweres, auch das reducirte Kupfer unreiner aus (vergl. unten). Die Fällung geschieht dann in hölzernen Kästen genau von derselben Art, wie sie zum Auslaugen gebraucht werden, mit Dampfleitung versehen. Sie werden mit dem Brucheisen gefüllt, Kupferlauge wird darauf gebracht und Dampf eingelassen; die Erwärmung wird fortgesetzt, bis eine durch Einhalten eines blanken Eisenstreifens angestellte Probe zeigt, daß alles Kupfer gefällt ist. Zu Oker erhitzt man je nach dem Concentrationsgrade der Laugen zwei- bis dreimal zum Sieden, ehe sämmtliches Kupfer ausgefällt ist; der Proceß dauert ein bis drei Tage und man rechnet einen Eisenverbrauch vom gleichen Gewichte wie das erhaltene Kupfer, wonach ein großer Theil des letzteren als Chlorür in Lösung gewesen sein muß. Alle vier Wochen wird das Cementkupfer aus den Fällgefäßen entfernt und abgewaschen.

Nach der Fällung läßt man in einigen Fabriken die Laugen durch ein Haarfilter abfließen, um das fein vertheilte Kupfer zurückzuhalten; das Kupfer wird dann von dem rückständigen Eisen durch Abspritzen mit einem Wasserstrahle, nöthigenfalls durch ein Schwenksieb, Bürsten ꝛc. abgewaschen und in Sammelkästen absitzen gelassen. In anderen Hütten wendet man eine viel zweckmäßigere Einrichtung an, nämlich runde Bottiche mit hölzernem Rührwerk, in deren oberem Theile durch Latten ein ringförmiger Raum für das Brucheisen abgesondert ist; das Umrühren der Flüssigkeit bewirkt dann, daß erstens jeder Theil der Flüssigkeit viel schneller in Berührung mit dem Eisen kommt und daher die Entkupferung viel schneller stattfindet als bei der oben erwähnten Methode; zweitens aber wird auch das ausgeschiedene Kupfer gleich von dem Eisen abgewaschen, kann mit der entkupferten Lauge in besondere Klärbottiche abgelassen, und der Proceß in dem Fällbottich nach Nachfüllung von etwas Eisen sofort ohne Unterbrechung wieder in Gang gesetzt werden.

Ein continuirlich wirkender Kupferfällapparat, welcher aber in der Praxis für den hier vorliegenden Zweck noch nicht gebraucht zu werden scheint, ist von Hauch construirt worden (Dingl. polyt. Journ. **223**, 286). Er besteht aus einem um seine horizontale Axe rotirenden Fasse, welches innen mit Leisten versehen und mit Eisenbohrspänen angefüllt ist; Kupferlauge wird eingelassen und wegen der Rotation des Fasses ziemlich schnell entkupfert, wobei zugleich das Kupfer immer vom Eisen abgespült wird. Durch Combination mehrerer Fässer mit systematischem Einfließen der Lauge in das am längsten in Arbeit stehende kann man es dahin bringen, einen continuirlichen Zufluß von Kupferlaugen und continuirlichen Abfluß von entkupferten, das Kupfer in Suspension haltenden, Laugen zu bewirken. (Abbildung und genaue Beschreibung a. a. O.)

Ein anderer continuirlicher Kupferfällungsapparat rührt von Kerpely her (Wagner's Jahresber. 1877, S. 165).

Am schnellsten geht der Fällungsproceß vor sich bei Anwendung von „schwammförmigem“ Eisen, welche namentlich auf den Bede Metal Works

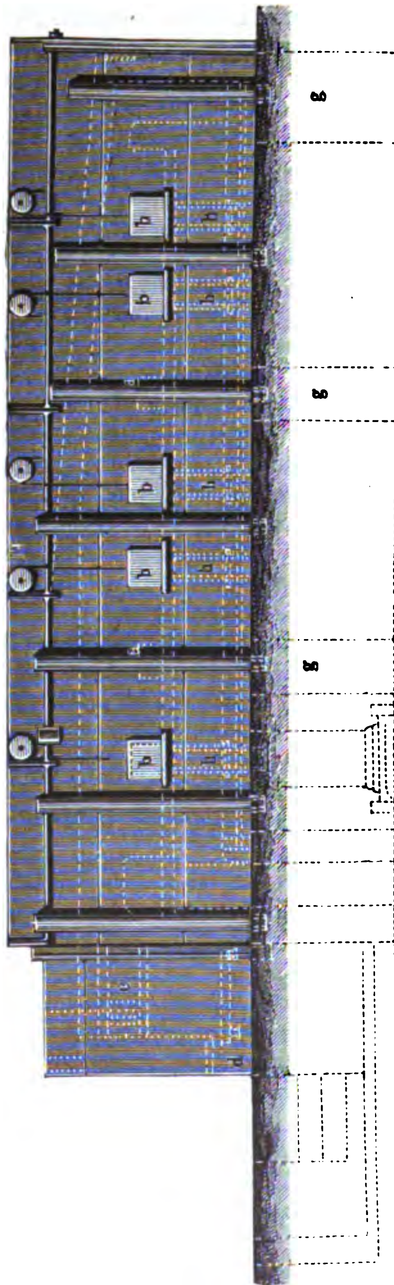


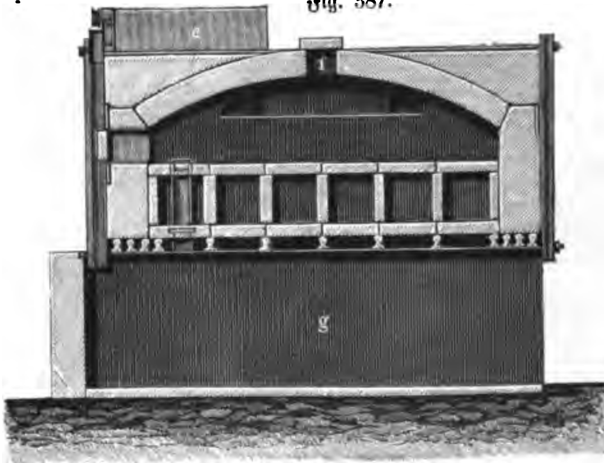
Fig. 386.

geschieht. Das zu seiner Darstellung angewendete Verfahren ist von dem Verfasser in Dingl. polyt. Journ. 219, 325 (Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 177) beschrieben und der dabei benutzte Ofen abgebildet worden. Das betreffende Product wird immer dargestellt durch Reduction von Eisenoxyd mit Kohle bei so niedriger Temperatur, daß das Eisen sich nicht carburiren und nicht schmelzen kann, sondern im fein vertheilten Zustande, als „Schwamm", bleibt. Diese Methode, welche in der Metallurgie des Eisens und Stahles vielleicht eine große Rolle zu spielen bestimmt ist (hierher gehören besonders die Versuche von C. W. Siemens), ist in England schon seit 1837 in Angriff genommen worden; für Präcipitation von Kupfer, aber nur auf trockenem Wege, haben es Bronac und Deherrypon 1859 angewendet, und auch für die nasse Kupferextraction führte Gossage noch in demselben Jahre die Anwendung des Eisenschwammes ein, auf welche dann Aas 1861 und Bischof 1862 noch einmal Patente nahmen. Am angeführten Orte sind verschiedene vorgeschlagene Ofenconstructionen beschrieben worden.

In der Praxis der Kupferextraction wird nur eine einzige Art Ofen zur Darstellung des zum Präcipitiren dienenden Eisens angewendet. Dies ist ein Flammofen von der Art, daß die Feuergase, nachdem sie direct über die Beschickung gegangen sind, unter der Herdsohle wieder zurückkehren und dieselbe indirect heizen. Die Figuren 386 bis 388 zeigen die Construction des Ofens in allen wesentlichen Einzelheiten. Die Gesammtlänge des Ofens ist 8,753 m

in der vorliegenden Zeichnung, kann aber bis 19 m genommen werden. Die Arbeitssohle ist 6,695 bis 7 m lang und 2,438 m breit; sie ist durch niedrige, 229 mm hohe Mauern *aa* in drei Abtheilungen getheilt, welche auf der einen Seite je zwei Arbeitsthüren *bb* haben (oder auch die der Feuerbrücke nächste Abtheilung nur eine Thür). Jede Abtheilung wird für sich bestellt, und fertig gemacht; ein Hinüberschaffen von einer in die andere findet nicht statt. Die gußeisernen Arbeitsthüren müssen luftdicht schließen, zu welchem Zwecke sie in Nuthen laufen; ganz dasselbe ist der Fall mit der Feuerthür. Der Feuerraum ist darauf eingerichtet, eine reducirende Flamme zu erzeugen; die Rostfläche ist 1,219 m × 0,914 m und die Träger *d* sind 1,016 m, neuerdings sogar 1,422 m, unter der Feuerbrücke angebracht, so daß man eine sehr tiefe Schicht des Brennmaterials erhält, welche es nicht gestattet, daß freier Sauerstoff in das Innere des Ofens gelangt. Die Ofensohle wird von Chamotteplatten gebildet, von 102 mm Dicke und mit in

Fig. 387.



einander gefalzten Rändern; sie ruhen theilweise auf Mauern, welche zugleich die Wände der unteren Zugcanäle bilden, theilweise auf Eisenschienen. Die Flamme, welche durch die untern Züge gestrichen ist, steigt dann in einem senkrechten Schachte entlang der Feuerbrücke hinab, und von dort geht sie nach dem Schornsteine. Ein Register von feuerfestem Thone befindet sich in dem abgehenden Zuge; es muß jedesmal geschlossen werden, ehe eine Arbeits- oder Feuerthür geöffnet wird. Ueber das 229 mm dicke Ofengewölbe erstreckt sich eine flache gußeiserne Schale *e*, welche von kurzen Säulchen und Trägern unterstützt wird. Sie dient dazu, das Erz zu trocknen und mit Kohle zu mischen; die Mischung wird von dort nach dem Inneren des Ofens eingebracht, zu welchem Zwecke gußeiserne Röhren *f*, 152 mm im Durchmesser, durch das Gewölbe hindurch geführt sind. Der ganze Ofen ruht auf Mauerpfeilern *g*, und die Hüttensohle auf der Arbeitsseite muß hinreichend über derjenigen auf der Abfuhrseite erhöht sein, damit man auf der letzteren die Entleerungskästen zwischen den Tragpfeilern unter den Ofen selbst schieben kann. Die Entleerung erfolgt durch eiserne (152 mm weite) Röhren *h*,

welche gerade vor den Arbeitsthüren in jeder Ofenabtheilung von der Ofensohle durch die Züge durch nach unten hin gehen. Die Entleerungskästen, Fig. 389 und 390, sind von Eisen, von rectangulärem Querschnitt und sich nach oben verjüngend. Der Deckel *a* ist fest, und hat in seiner Mitte eine 152 mm weite Oeffnung mit aufstehender Flansche *b*, durch welche der Kasten mit der Entleerungsröhre verbunden wird. Der Boden des Kastens ist beweglich und dreht sich an der einen Seite um Angeln *c*, während die andere mit Bolzen und Vorsteckern zur Befestigung versehen ist. Die Oeffnung im Deckel ist durch eine gußeiserne Platte leicht verschließbar. Das Ganze läuft auf vier Rädern derart, daß sie die Bewegung des Bodens nicht hindern. Der Inhalt jedes Kastens ist 0,340 cbm.

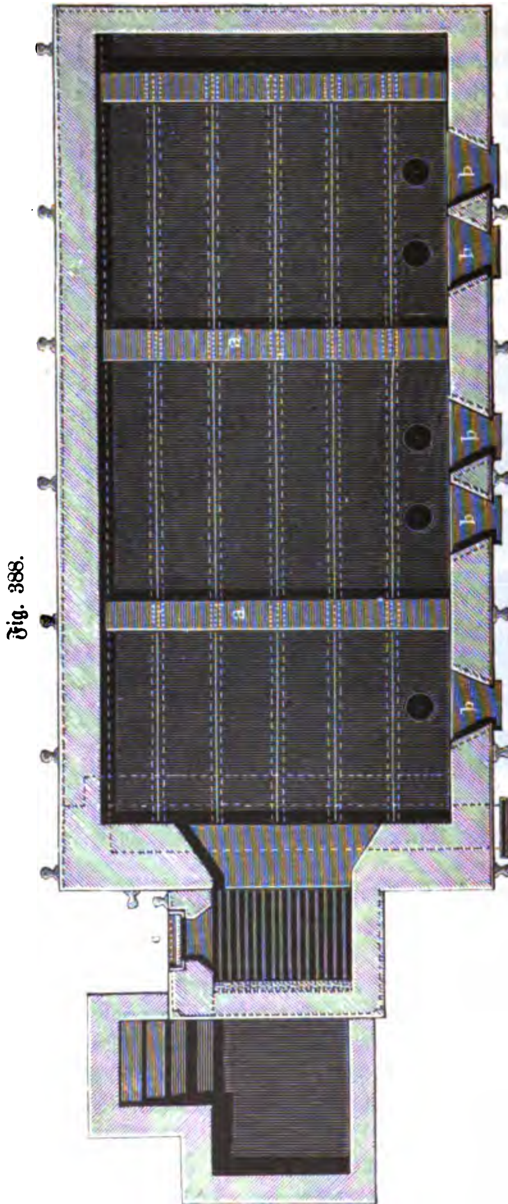


Fig. 388.

Wenn der Ofen hellrothglühend ist, kann er beschickt werden. Die Beschickung besteht für jede Abtheilung aus 1016 kg trockenem „purple ore“ (von der Kupferextraction zurückbleibendes, mehr oder weniger unreines Eisenoxyd) und 305 kg Steinkohlen, welche durch ein Sieb von acht Maschen pro Linearzoll (circa 32 Maschen pro 10 cm) hindurchgegangen ist. Wie schon oben erwähnt, geschieht die Beschickung von der gußeisernen Schale über dem Ofengewölbe aus. Die Feuer- und Arbeitsthüren werden verschlossen, so daß die Luft einzig und allein durch die Kohlen auf dem Roste eintritt, wobei man dafür sorgt, daß die brennende Masse nicht hohl wird,

wodurch unverbrauchter Sauerstoff in das Ofeninnere gelangen könnte. Die Reductionszeit in der ersten (der Feuerbrücke zunächst liegenden) Abtheilung beträgt neun bis zwölf Stunden; in der zweiten Abtheilung 18 Stunden und in der dritten 24 Stunden. Die Dicke der Schicht auf der Ofensohle beträgt etwa 152 mm. Man muß während der Reductionszeit jede Abtheilung zwei- oder selbst dreimal umkrählen. Trotzdem man dabei den Schieber zumacht, kommt doch etwas Luft in den Ofen; aber das Umarbeiten ist ganz unvermeidlich, weil die Masse sonst zusammenbacken würde. Die oben angegebene Zeit bezieht sich auf helle Rothgluth; man kann auch bei sehr schwacher Rothgluth arbeiten, und das dabei gewonnene Eisen ist sogar viel besser für Kupferpräcipitirung; aber da man in diesem Falle um so viel längere Zeit zur Reduction braucht (bis 60 Stunden), so ist es nicht vortheilhaft, in dieser Weise zu arbeiten. Bei der großen Tiefe der Feuerung braucht man nur zwei- oder dreimal alle zwölf Stunden frische Kohlen aufzuwerfen (circa 15 Centner auf 20 Centner Erz).

Fig. 389.



Fig. 390.



Das Ende der Reduction wird durch Probiren festgestellt. Man nimmt eine kleine Probe, bedeckt sie auf einer Eisenplatte mit einem Ziegelsteine, bis sie erkaltet ist, und probirt von dem mittleren (unoxydirten) Theile 1 g mit einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte, welche aus einer Bürette unter Umrühren auf den Eisenschwamm laufen gelassen wird; von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen heraus und sieht, ob er noch einen Fleck auf einer blanken Messerklinge hervorbringt oder nicht. Nach Beendigung der Reaction in irgend einer der drei Abtheilungen wird der Schieber geschlossen; zwei der Entleerungskästen werden unter den Ofen gefahren, ihre Oeffnungen mit den Ausleerungsröhren durch einen eisernen Reifen und Lehmlutirung verbunden, und die Beschickung möglichst schnell von den Arbeitsthüren aus in sie hinabgestürzt. Die Kästen werden dann mit dem losen Deckel verschlossen, abgefahren und 48 Stunden dem Erkalten überlassen. Sie werden darauf mit einem Krahn gehoben und die Vorstecker losgeschlagen, worauf der Boden sich um die Angeln dreht und die

ganze Masse des reducirten Eisens wegen der nach oben verjüngten Form des Kastens mit Leichtigkeit herausfällt. Der Schwamm wird darauf in einem schweren Kollergange mit 1,83 m im Durchmesser haltenden Läufern fein gemahlen und durch ein Sieb mit 50 Maschen pro Linearzoll (etwa 20 pro 1 cm) gesiebt, worauf er zur Verwendung für die Kupferpräcipitation fertig ist.

Zwei verschiedene Rohmaterialien sind für die Fabrikation des in der Kupferextraction verwendeten Eisenschwammes vorgeschlagen worden, nämlich Pyritabbrände, so wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen, und das „purple ore" der Kupferhütten selbst. Aus folgenden Analysen desselben Erzes in beiden Stadien geht der chemische Unterschied derselben deutlich hervor.

	Abbrände	Purple ore
Eisenoxyd	78,15	95,10
Eisen	3,76	—
Kupfer	1,55	0,18
Schwefel	3,62	0,07
Kupferoxyd	2,70	—
Zinkoxyd	0,47	—
Bleioxyd	0,84	0,96
Calciumoxyd	0,28	0,20
Natriumoxyd	—	0,13
Schwefelsäure	5,80	0,78
Arsensäure	0,25	—
Kieseliger Rückstand	1,85	2,13
	99,27	99,55

Sowohl G. Bischof als Gossage schlugen den Gebrauch der Abbrände direct vor, auf Grund des in die Augen springenden Vortheiles, daß man dabei deren Kupfergehalt ohne die vorherige Mühe der nassen Extraction verwerthet. Leider enthalten aber die Abbrände eine merkliche Quantität Arsenik, wie aus obiger Analyse hervorgeht, und dieses Metall bleibt in dem Eisenschwamme, mischt sich dem Cementkupfer bei und verschlechtert die Qualität des schließlich daraus gewonnenen Feinkupfers ganz bedeutend. G. Bischof sagt zwar in seinem Patente von 1862, daß Arsenik und Blei sich bei der Reduction verflüchtigen. Dies ist aber in der That nur mit dem Blei zum großen Theil der Fall; das Arsen existirt in den Erzen wesentlich in Form von arsensaurem Eisen und Kupfer, welche zu beständigen Arsenmetallen reducirt werden, und in der That enthält das aus Abbränden gewonnene schwammförmige Eisen eine derjenigen der Abbrände selbst fast genau entsprechende Quantität Arsen. Auf der anderen Seite bleibt im „purple ore" nur die unbedeutendste Spur Arsen zurück, und es wird jetzt ausschließlich für Eisenschwamm angewendet. Die folgende Analyse zeigt die Zusammensetzung des daraus in dem oben beschriebenen Ofen auf die beschriebene Weise gewonnenen schwammförmigen Eisens:

Eisenoxyd	8,15	Proc.
Eisenoxydul	2,40	"
Metallisches Eisen	70,40	"
Kupfer	0,24	"
Blei	0,27	"
Kohlenstoff	7,60	"
Schwefel	1,07	"
Thonerde	0,19	"
Zink	0,30	"
Kieseliger Rückstand	9,00	"
	99,62	Proc.

Nach einem späteren Patent (Engl. Pat. Nr. 8093, 1884) behandelt Bischof Eisenoxyd mit „Wassergas", wie es durch Ueberleiten von Dampf über glühende Kohlen erhalten wird, nachdem durch Abkühlung überschüssiger Dampf daraus entfernt worden ist. Das Gas wird stark erhitzt und in den unteren Theil einer geneigten Retorte eingeleitet, in deren oberes Ende das Erz eingegeben und langsam herabgleiten gelassen wird. Unten kommt es in Berührung mit der Gasmischung und wird durch den darin enthaltenen Wasserstoff reducirt. Das schwammförmige Eisen, welches auf diesem Wege entsteht, wird in einen Behälter ausgeleert, wo es erkalten kann, ohne daß Luft zutritt. Die übrigen Gase, welche den größten Theil ihres Wasserstoffs verloren haben, sind in Folge ihres Kohlenoxydgehaltes noch immer brennbar; sie treffen im oberen Theile der Retorte auf Luft, verbrennen und erhitzen dadurch das Eisenoxyd vor seiner Berührung mit Wasserstoff so weit, daß eine äußere Heizung meist unnöthig ist. Die Arbeit geht bei dunkler Rothgluth vor sich.

Wenn man schwammförmiges Eisen zur Kupferabscheidung anwendet, so thut man dieses unter fortwährendem Umrühren. In manchen Fabriken geschieht dies durch mechanische Rührwerke, in anderen durch Handarbeit, in Gibb's Fabrik durch ein Gebläse, welches durch einen Kautschukschlauch in dem Bottich hin und her geführt wird. Am besten dürfte sich dazu ein Körting'sches Gebläse eignen. Man erhält auf diese Weise eine sehr vollkommene Mischung, und das abgeschiedene Kupfer enthält nur 1 Proc. metallisches Eisen, mit sehr großer Ersparniß an Raum, Apparaten und Arbeit gegenüber der Arbeit mit Brucheisen. Der größeren Billigkeit des Materials und der Behandlung bei Anwendung von Eisenschwamm steht freilich eine größere Verunreinigung des Kupfers durch unreducirte Eisenoxyde und Kohlenstoff gegenüber; die Mehrzahl der Fabriken ist daher bei dem Brucheisen stehen geblieben. Es ist dies natürlich auch eine Frage des localen Preises des letzteren.

Nach G. Bischof soll bei der Anwendung von schwammförmigem Eisen das Arsen erst nach einigen Stunden niedergeschlagen werden, während alles Kupfer viel früher ausgefällt und somit nicht arsenhaltig wird. Gibb dagegen behauptet, nach langjähriger Erfahrung im größten Maßstabe, daß er mit Eisen in beliebiger Form oder Kupferlösungen beliebiger Art nie die geringste Spur Arsen in Lösung gefunden habe, sobald sämmtliches Kupfer ausgefällt ist.

Die Zusammensetzung der durch die verschiedenen Fällungsmethoden gewonnenen Kupferniederschläge geht aus folgender Tabelle von Gibb hervor:

	Niedergeschlagen mit		
	Eisenschwamm Proc.	schwerem Brucheisen Proc.	leichtem Brucheisen Proc.
Kupfer	67,50	72,50	67,50
Arsen	0,137	0,306	0,160
Silber	0,011	0,046	0,066
Blei	1,30	2,60	1,74
Eisenoxyd	5,15	4,41	7,56
Kohlenstoff	5,10	—	—
Kieselsäure	3,20	—	—

Zu Oker fand man in dem mit Schmiedeeisen gefällten und bei 100° getrockneten Cementkupfer:

Cu	77,45	Proc.	Co + Ni	0,03	Proc.
Pb	0,63	"	CaO	0,10	"
Ag	0,10	"	MgO + Alkalien	2,71	"
Bi	0,006	"			
As	0,04	"	SO_3	4,58	"
Sb	0,15	"	Cl	1,19	"
Fe_2O_3	6,72	"	Unlöslich in Säuren	0,61	"
Al_2O_3	0,99	"	Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Verlust	3,654	"
Zn	1,02	"			
Mn	0,02	"		100,000	Proc.

Cementkupfer aus Pyritabbränden, von der Wittkowitzer Hütte, zeigte nach Schneider (Fischer's Jahresber. 1884, S. 162) nach dem Trocknen bei 100°:

Cu	11,30	zusammen 69,45 Cu	$CuCl$	0,32
Cu_2O	65,31		$FeCl_2$	0,16
Ag	0,521		$CoCl_2$	0,29
Au	Spuren		$NiCl_2$	0,07
Bi_2O_3	0,19		$AsCl_3$	1,32
Fe_2O_3	3,86		$PbSO_4$	2,19
ZnO	0,45		Na_2SO_4	3,39
As_2O_3	1,18		$CaSO_4$	5,32
P_2O_5	0,20		$MgSO_4$	0,59
			H_2O	2,98
				99,641

Dieses Product wird von den Hütten entweder an gewöhnliche (trocken arbeitende) Kupferhütten abgegeben oder in den nassen Extractionshütten selbst verschmolzen. Das aus den wässerigen Lösungen niedergeschlagene Kupfer, wenn es von dem aus den sauren Lösungen gewonnenen getrennt gehalten wurde, kann stets direct mit Zusatz von Kalk und Schlacken auf Schwarzkupfer verschmolzen werden, während das Kupfer aus den sauren Lösungen häufig so unrein ist, daß man es unter Zusatz von rohem Erz, auch wohl von Sodarückständen und Schlacken zunächst auf einen Kupferstein schmelzen muß, welcher erst nach einem zweiten Röstschmelzen Schwarzkupfer giebt, das dann dem gewöhnlichen Flammofenraffinationsproceß unterworfen wird. In anderen Werken aber verschmilzt man den gesammten Kupferniederschlag auf einmal, und giebt ihn gleich als feuchten Brei in den Ofen. Es ist übrigens zu beachten, daß der Ofenzug leicht etwas von dem fein vertheilten Cementkupfer fortreißt, und muß die Arbeit dem entsprechend geführt werden. Die Schlacken davon, welche 3 bis 10 Proc. Kupfer enthalten, werden noch verwerthet, indem man sie unter Zusatz von Sodarückständen (Schwefelcalcium und Calciumcarbonat) in einem runden (1 m weiten) Schachtofen mit vier Formen auf Stein schmilzt; die Masse sammelt sich in einem Vorheerd, wo der Stein sich von der Schlacke trennt, und die Schlacke (ein Singulosilicat) continuirlich in untergestellte Wagen abfließt. Um solche Oefen, in denen mitunter das Schmelzen durch erfolgte Eisenabscheidungen erschwert oder unmöglich gemacht wird, leicht abbrechen und erneuern zu können, wird der obere Ofenschacht nebst seiner Mantelmauer von eisernen Säulen getragen, wodurch der untere eigentliche Ofenschacht bis zu einer Höhe von 1,5 bis 2 m innerhalb der Trägersäulen ganz frei steht. Der darin fallende Kupferstein enthält etwa 30 Proc. Kupfer und wird auf gewöhnlichem Wege durch Rösten, Schmelzen und Röstschmelzen verhüttet.

Die Oefen zum Verschmelzen des Kupferniederschlages, welche in den nassen Kupferhütten in England angewendet werden, sind Flammöfen von der bekannten, zu Swansea üblichen, Construction (siehe z. B. Stölzel's Metallurgie S. 221). Nach dem Einschmelzen wird die Schlacke abgeschöpft, und das Kupfer in Sandformen als Schwarzkupfer, „blister copper", abgelassen. Bei Anwendung von Eisenschwamm zur Fällung muß jedoch, weil die vorhandenen Reste von Kohle die directe Darstellung von Schwarzkupfer hindern, die eine Hälfte des Cementkupfers in denselben Oefen calcinirt werden, welche zur chlorirenden Röstung dienen. Dabei wird die Kohle verbrannt und ein Theil des Kupfers oxydirt; das Röstgut wird dann mit der anderen Hälfte des Cementkupfers gemischt und wie oben auf Schwarzkupfer verschmolzen. Dieses wird raffinirt durch Röstschmelzen zur Oxydation von Eisen, Schwefel ꝛc. mit darauf folgender Reduction des entstandenen Kupferoxydes durch Zusatz von Holzkohle oder „Polen" auf die bei der Kupferverhüttung übliche Art und Weise.

Das dabei producirte Kupfer ist rein und zäh, und führt in dem englischen Kupfermarkte einen guten Namen. Seine Reinheit gegenüber dem auf trockenem Wege erschmolzenen Kupfer kann aus folgenden Analysen ersehen werden:

	Kupfer aus dem nassen Processe		Kupfer aus dem trockenen Processe	
			Marke B S.	„Tough“ (hammergar)
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Silber	0,022	0,016	0,035	0,047
Arsen	0,030	0,170	0,105	0,090
Antimon	0	Spur	0,010	Spur
Wismuth	0,006	0,019	0,035	0,130
Blei	0	0,002	—	—

Die völlige Entfernung des Arsens soll gelingen nach einem Patente von Bischof (1862) durch Niederschlagung mit schwammförmigem Eisen, nach Down (Patent 1870; siehe auch Dingl. polyt. Journ. **224**, 197) durch fast vollständige Neutralisirung der Kupferlaugen mit Kalk, und darauf folgende Fällung mit Eisen, wobei die fremden Metalle in Lösung bleiben sollen (?). Gibb erklärt beide Angaben für völlig irrig (vergl. oben S. 753); aber es ist möglich, daß bei dem Down'schen Verfahren das Arsen schon vorher, nämlich bei der Neutralisation, als Eisenarseniat entfernt wird.

Statt Eisen empfahl Weldon (Engl. Pat. Nr. 5607, 1882) als billiger, das bei seinem Verfahren der Chlordarstellung und anderweitig abfallende Chlorcalcium zu verwenden, welches eine gemischte Lösung der Chloride von Kupfer und Natrium giebt, die Gyps in Suspension hält. Letzteren sollte man abfiltriren und das Kupfer dann durch Kalk ausfällen. Praktische Anwendung scheint dieser Vorschlag nicht gefunden zu haben; er ist jedenfalls zu complicirt und theuer.

Selbstredend kann man das Kupfer auch durch den galvanischen Strom niederschlagen; aber eine Beschreibung dieses Verfahrens würde hier zu weit führen.

Behandlung zur Gewinnung des Silbers. Die kupferhaltigen Pyritabbrände enthalten nach Phillips durchschnittlich 0,0027 Proc. Silber und 0,0001 Proc. Gold. Diese Metalle gehen bei der chlorirenden Röstung in Chloride über und finden sich, wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlornatrium, das Silber größtentheils, das Gold wenigstens theilweise, in den durch Extraction des Röstgutes erhaltenen Laugen vor. Um dies zu befördern, wird sogar von Phillips beim Auslaugen noch besonders Kochsalz zugesetzt. Die Gewinnung dieser Metalle findet jetzt in den meisten Fabriken statt, und zwar gewöhnlich nach der Methode von Claudet (1871). Diese beruht auf der Fällung des Silbers aus den Laugen durch ein in Wasser lösliches Jodid als Jodsilber, welches in Lösungen von Chloriden ganz unlöslich ist. Nur die drei ersten Laugen, welche 95 Proc. alles Silbers enthalten (vergl. oben S. 745), werden dazu genommen; die Verdünnung der übrigen Laugen würde die Gewinnung des Silbers aus ihnen unrentabel machen. Man läßt die betreffenden

Laugen, ehe sie zur Fällung mit Eisen kommen, vollkommen klären, läßt sie in einen geaichten Bottich ab und bestimmt ihren Silbergehalt genau, indem man ein abgemessenes Quantum von Lauge mit Salzsäure und einer Lösung von Bleiacetat versetzt und dann Jodkaliumlösung zusetzt. Der fallende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und mit einem aus Soda, Borax und feinstem Kohlenstaub bestehenden Flusse geschmolzen; der erhaltene Bleiregulus wird abgetrieben und aus dem Gewichte des erhaltenen Silberkorns auf das Gewicht des in den Laugen enthaltenen Silbers geschlossen. Man setzt nun der Lauge ein zur Silberfällung vollständig ausreichendes Quantum einer titrirten Jodkalium- (oder Jodzink-) Lösung zu, deren Verdünnung so bemessen ist, daß es ungefähr $^1/_{10}$ des Volumens der Lauge ausmacht, läßt den Niederschlag absetzen, prüft im Laboratorium, ob wirklich alles Silber gefällt ist, und läßt, wenn dieses der Fall ist, die über dem Niederschlage stehende Lauge nach gehöriger Klärung in die Kupferfällgefäße, wo sie wie andere Kupferlaugen behandelt wird. Die Menge des zur Fällung verbrauchten Jodids ist viel größer, als die der Silbermenge entsprechende, da auch ein Theil des in die Lösung übergegangenen Bleies als Jodblei gefällt wird. Vermuthlich wird das Silber vor dem Blei gefällt; da es aber nicht möglich ist, dem gesammten in der Lösung vorhandenen Silber das zu seiner Fällung nöthige Jodid zuzuführen, bevor es auch mit Bleilösung in Berührung kommt, so erhält man einen sehr viel Blei enthaltenden Niederschlag, welcher nothwendigerweise eine entsprechende Menge Fällungsmittel absorbirt. Die vorzugsweise aus Jodsilber, Jodblei und Bleisulfat (das sich bei der Abkühlung der Lauge mit niederschlägt) bestehende Fällung wäscht man gut mit Wasser aus und behandelt den feuchten Niederschlag, wenn man eine hinreichende Menge davon zusammen hat, in der Wärme mit metallischem Zink unter Zusatz von etwas Salzsäure. Hierdurch werden Jodsilber und Jodblei vollständig, das Bleisulfat theilweise, zersetzt und man bekommt einerseits eine Zinkjodid enthaltende Lauge, welche in einem ihrem Jodgehalte entsprechenden Verhältnisse wieder zur Fällung neuer silberhaltiger Laugen benutzt wird, andererseits einen mit Zinkstückchen vermischten Metallschwamm, welcher folgende Zusammensetzung hat:

Silber	5,95
Gold	0,06
Blei	62,28
Kupfer	0,60
Zinkoxyd	15,46
Eisenoxyd	1,50
Kalk	1,10
SO_3	7,68
Unlöslicher Rückstand	1,75
Sauerstoff und Verlust	3,62
	100,00

und an Silberhütten abgegeben wird. Gewöhnlich wird zu der silberhaltigen Kupferlauge zuerst die von der Reduction des Jodsilbers herrührende Jodzink-

lösung gesetzt und der letzte Rest des Silbers erst mit Jodkaliumlösung gefällt. Ein gewisser Verlust an dem letzteren ist nicht zu vermeiden, trotz aller angewendeten Sorgfalt. Von dem in den Abbränden enthaltenen Silber gewinnt Phillips auf diesem Wege etwa zwei Drittel, von dem Golde ebensoviel; manche Andere sind jedoch damit nicht zufrieden und haben das Verfahren wieder aufgegeben, wahrscheinlich weil in manchen Fällen bei der chlorirenden Röstung zu viel Kupferchlorür entsteht (seine Menge schwankt von 0 Cu_2Cl_2 auf 6,70 $CuCl_2$, bis auf 0,62 Cu_2Cl_2 gegen 3,75 $CuCl_2$), und bei dessen Gegenwart das Silber unvollständig niedergeschlagen zu werden scheint, wenn das lösliche Jodid zugesetzt wird. In der Hütte von Phillips wird ganz besondere Sorge darauf verwendet, die Bildung von Kupferchlorür zu vermeiden, und gerade deshalb ist wahrscheinlich das Claudet'sche Verfahren dort erfolgreicher als anderwärts.

Eine bedeutende Verbesserung des Claudet'schen Verfahrens, wenn sie sich bewährte, würde der Vorschlag vorstellen, den E. L. Mayer 1877 in England patentirt hat. Man soll nämlich die Kupferlösung mit einer Lösung von Leim und Jodkalium fällen; die Kupferlösung kann concentrirt sein und braucht nur wenige Tausendstel Procent Silber zu enthalten. Nach Absetzen des Niederschlages setzt man zu der Lösung etwas Tannin, worauf noch ein geringer Niederschlag entsteht. Die Niederschläge werden mit verdünnter Säure gewaschen, der nämlichen, welche auch zur Lösung der Kupfererze benutzt wird, um die darin enthaltenen Kupferverbindungen zu entfernen. Dann wird der Niederschlag nach Neutralisirung der Säure mit Kalk in einer rotirenden Trommel mit Schwefelalkalien behandelt, so lange, bis alles Jod entfernt ist; die jodidhaltige Lösung wird zur Fällung neuer Silbermengen benutzt, die zurückbleibenden Sulfide von Blei, Silber ꝛc. werden aber auf Silber verarbeitet. Der Zusatz von Leim, resp. später Tannin, hat natürlich den Zweck, das sonst ungemein fein suspendirte und dadurch der Gewinnung zum Theil entgehende Jodsilber in einer größeren Masse gelatinösen Niederschlages einzuschließen und mit zu Boden zu reißen.

Ein anderes, W. Gibb's Verfahren, beruht auf der von ihm gemachten Beobachtung, daß aus einer schwach silberhaltigen Kupferlösung, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, der bei weitem größte Theil des Silbers schon mit den ersten Antheilen des Schwefelkupfers niederfällt; er unterwirft also sämmtliche Kupferlaugen vor der Behandlung mit Eisenschwamm erst einer solchen partiellen Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die Kupferlaugen, entstanden durch Behandlung des Productes der chlorirenden Röstung von Pyritabbränden mit verdünnter Säure, werden in Holzkästen von 3,4 m im Quadrat und 0,92 m Höhe abgelassen und ein Strom Schwefelwasserstoff eingeblasen. Zur Erzeugung des letzteren dient Sodarückstand, welcher in Holzgefäßen von 1,8 m im Quadrat und 1,8 m Höhe auf einem falschen Boden (Bretter mit Ofenschlacken bedeckt) liegt. Aus einem höher stehenden Bottich fließt verdünnte Salzsäure unter dem Doppelboden ein und 0,6 m unter dem Deckel wieder aus, wobei ihr Zufluß so geregelt wird, daß die austretende Flüssigkeit so gut wie gar keine freie Säure mehr enthält. Die Entwickelungskästen brauchen nicht gasdicht zu sein, weil eine Luftpumpe das Gas aus ihnen beständig aussaugt und in die Fällungsbottiche bläst. Zu dem letzteren Zwecke hat das Druckrohr Ventile für

jeden einzelnen Fällungstrog, und davon ausgehend ein 76 mm weites Kautschukrohr, welches am Boden des Troges liegt, aber durch eine leichte, an seinem Ende befestigte Stange von dem Arbeiter in dem Troge hin und her bewegt wird. Bei dem großen Ueberschusse an Kupfer ist ein Entweichen von freiem Schwefelwasserstoff gar nicht zu bemerken. Die Fällung wird eingestellt, wenn so nahe wie möglich 6 Proc. des Kupfers als Sulfid ausgeschieden sind; man erkennt dies, indem man vor und nach der Fällung des Kupfers mit Cyankalium titrirt, was von Knaben ohne alle chemische Kenntniß ausgeführt wird. Gewöhnlich dauert dies 20 Minuten. Während das ohne Abscheidung des Silbers aus den Pyriten gewonnene Kupfer im Durchschnitt 18 Unzen Silber pro Ton enthält (eine Ton enthält 32 666 ounces troy), findet man nach obiger Operation in dem späterhin durch Eisenschwamm gefällten Kupfer nur noch zwei bis drei, höchstens vier Unzen Silber pro Ton. Die gefällten 6 Proc. Kupfersulfid dagegen enthalten 200 Unzen Silber pro Ton Kupfer. Merkwürdigerweise geben die Laboratoriumsversuche, wobei das gewöhnliche, ziemlich reine, aus Schwefeleisen bereitete Schwefelwasserstoffgas angewendet wurde, lange nicht so günstige Resultate als der Großbetrieb mit dem durch Kohlensäure und atmosphärische Luft sehr verdünnten Gase aus Sodarückstand; es gelingt also zwar im Großen, aber nicht im Kleinen, fast sämmtliches Silber schon mit den ersten 6 Proc. Kupfer niederzuschlagen, und es scheint, als ob gerade die Verdünnung des Gases die Ursache davon wäre. Der Niederschlag ist übrigens sehr voluminös, und man läßt ihn daher, um den Proceß nicht zu sehr aufzuhalten, in den Fällungströgen nur vorläufig absitzen, zieht die klare Lauge ab (zur Fällung mit Eisen) und läßt den Schlamm in besondere Kästen laufen, wo man durch längeres Stehenlassen noch mehr klare Kupferlauge abziehen kann; er wird dann durch öfteres Decantiren mit Wasser möglichst ausgewaschen und schließlich in einer Filterpresse ausgepreßt. Das so erhaltene feuchte Sulfid wird nun in einem Flammofen von derselben Construction, wie sie zur ersten chlorirenden Röstung dienen, geröstet. Man erhält dabei etwa ein Viertel als Kupfersulfat; der Rest ist Oxyd, auch wohl Oxychlorid, und das Silber scheint nach dem Calciniren sämmtlich als Chlorid vorhanden zu sein; wenigstens ist immer mehr Chlor zu finden, als dem Silber entspricht, was sich leicht erklärt, wenn man bedenkt, daß ein so voluminöser Niederschlag, wie der oben beschriebene, sich im Großen nie vollkommen auswaschen und von Salzsäure oder Chloriden befreien läßt.

Das Röstgut wurde früher auf Kupfervitriol verarbeitet, indem man es mit Schwefelsäure behandelte, wobei das Silber vollständig im Rückstande blieb; dieser Rückstand enthielt dann 600 Unzen Silber pro Ton. Weil aber Kupfervitriol nur sehr schwer und zu schlechten Preisen verkäuflich ist, so ging Gibb zu einem complicirteren Verfahren über. Das calcinirte Product wird erst zu einem groben Pulver gemahlen, mit Wasser ausgewaschen und die Kupfersulfatlösung, welche höchstens eine Unze Silber pro Ton Kupfer enthält, wie gewöhnlich mit Eisenschwamm gefällt. Der von Kupfervitriol befreite Rückstand (größtentheils Kupferoxyd) wird dann in schwach conischen Holzbottichen auf eine Filtrirschicht von Stroh und Haidekraut gelegt und mit heißer gesättigter Kochsalzlauge systematisch ausgezogen; er enthält nach dieser Behandlung nur noch drei bis vier

Unzen Silber pro Ton Kupfer, was man vernachlässigen kann, und wird in den gewöhnlichen Schmelzöfen verhüttet. Die Kochsalzlauge nimmt so gut wie sämmtliches Silber als Chlorid auf, enthält aber, trotz des vorherigen Auswaschens mit Wasser, immer noch Kupferchlorid, vermuthlich durch lösende Einwirkung des Kochsalzes auf Kupferoxychlorid. Diesem unvermeidlichen Kupferchloridgehalte schreibt es Gibb zu, daß die einfachst scheinende Methode zur Abscheidung des Silbers aus der Lauge, die Fällung durch metallisches Kupfer, als zu zeitraubend aufgegeben werden mußte; es bildete sich jedenfalls zu viel Kupferchlorür. Man fällt also statt dessen die Lösung mit Kalkmilch, welche alle Metalle niederschlägt, und behandelt den Niederschlag (nach dem Auswaschen des Chlorcalciums durch Wasser) mit verdünnter Schwefelsäure, welche das Kupfer auflöst, und nach dessen Auswaschen einen Rückstand von 9 Proc. Silbergehalt (als Chlorsilber), im Werthe von 14 100 Mark pro Ton zurückläßt; dieser wird dann an Silberschmelzereien in Birmingham abgegeben. Das Product besteht außer dem Chlorsilber wesentlich aus den Sulfaten von Kalk und Bleioxyd; es enthält bis 30 Proc. Blei, welches, ebenfalls aus den Pyriten stammend, zugleich mit dem Silber durch die verschiedenen oben genannten Processe geht und sich mit ihm zugleich immer mehr concentrirt. Seine genaue Zusammensetzung ist:

Silber	8,77
Bleioxyd	28,66
Kupferoxyd	3,75
Eisenoxyd	2,61
Kalk	13,67
Schwefelsäure (SO_3)	31,72
Chlor	4,70
Wasser	4,20
Unlöslicher Rückstand	1,40
	99,48

Die Ausführung der beschriebenen Processe ist nicht so schwierig, als es den Anschein hat, weil sämmtliche gewonnene Kupferlaugen einfach in den allgemeinen Fabrikproceß eingehen, und die zu behandelnden Volumina sich immer mehr und schließlich auf ein sehr kleines Maß reduciren. — Aus einer Ton Pyritabbränden erhält man auf diese Weise etwa eine halbe Unze Silber im Werthe von 2,50 Mark bei höchstens 0,75 Mark Unkosten, entsprechend einem Reingewinne von 1,75 Mark für 1000 kg Abbrände.

Zu Oker versuchte man, nach Bräuning, nach ganz analogem Princip das Silber durch partielle Ausfällung mit Schwefelnatrium zu gewinnen. In der früher von Gibb dirigirten Fabrik soll man übrigens später zu dem Claudet'schen Verfahren übergegangen sein.

Eine neue Entsilberungsmethode ist 1875 von Chadwick und Jardine patentirt worden und wird in Henderson's Fabrik zu Irvine ausgeübt. Man verdünnt dort die Kupferlaugen auf 1,100 bis 1,25 Volumgew. und setzt eine sehr schwache Lösung von Bleizucker dazu, welche allem vorhandenen Silber, Arsen, Antimon und Wismuth zusammen äquivalent ist, weniger dem schon im

Pyrit etwa enthaltenen Blei. Gewöhnlich braucht man per Ton etwa 230 g braunen Bleizucker. Beim Umrühren damit erhält man einen hellgelben Niederschlag, bestehend aus 53 Proc. Bleisulfat, 5 bis 6 Proc. Silbersulfat und 3 Unzen feinen Goldes auf die Tonne des Niederschlages (etwa $^1/_{100}$ Proc.). Nach gutem Waschen kann man daraus das Gold und Silber durch Schmelzen und Raffiniren in gewöhnlicher Weise gewinnen. Außer der Gewinnung der edlen Metalle hat man noch den Vortheil, ein von Arsen, Antimon und Wismuth freies Kupfer zu erhalten.

Nach einem Patente von Snelus (1875) soll man in die Lösung der Kupferlaugen von der chlorirenden Röstung vermittelst eines Gebläses fein vertheilten Eisenstaub einblasen, und zwar gerade hinreichend, um 19 Proc. alles vorhandenen Kupfers zu fällen; dieses soll dann 80 Proc. alles Silbers, welches in Lösung vorhanden war, mit niederreißen.

Nach Phillips (engl. Pat. Nr. 3923, vom 24. Nov. 1877) wird der Kupferniederschlag mit Kochsalz und Soda gemischt, mit etwas Wasser angefeuchtet, zu Brei gemahlen, getrocknet und mit Flammenfeuer unter Umrühren geröstet, bis alles Kupfer in CuO und das Silber in $AgCl$ übergegangen ist. Die Verflüchtigung von Kupfer- und Silbersalzen wird durch das zugesetzte Alkalisalz verhindert. Der gerösteten Masse wird das Chlorsilber durch Auslaugen mit heißer Kochsalzlösung oder auf anderem Wege entzogen.

Thilo (Chem. Zeit. 1886, S. 822) giebt besondere Vorschriften für die Bestimmung der kleinen im Pyrit enthaltenen Silbermengen (0,003 bis 0,008 Proc.).

Verwerthung des Natriumsulfates, Eisens u. s. w. aus den Mutterlaugen von der Kupferfällung.

Wie dies nach Gibb und Gelstharpe geschehen sollte, ist schon oben (S. 746) kurz berührt worden. Bis jetzt läuft überall die saure Mutterlauge in die Flüsse, und das darin enthaltene Glaubersalz geht verloren. Es wurde jedoch in einer großen Hütte eine Zeit lang folgendes Verfahren zu seiner Verwerthung eingeschlagen, bei welchem auch Eisenoxyd im Zustande solcher Feinheit und Reinheit gewonnen wurde, daß es der besten Eisenmennige gleich kam und auch im Großen als solche verkauft wurde. Das Sulfat wurde in feinkörniger Form und ebenfalls im Zustande sehr großer Reinheit gewonnen, nämlich nur $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Proc. Kochsalz und nie eine Spur Eisen enthaltend; es wurde auch factisch zur Glasfabrikation verwendet. Das Verfahren war folgendes:

Die saure Mutterlauge von der Kupferfällung wurde in einem Ofen mit Ziegelsohle zur Trockne eingedampft, die resultirende Masse, welche aus Natriumsulfat, Natriumchlorid und Eisensalzen bestand, in einem anderen Ofen schwach geglüht und unter aufrechten Mühlsteinen sehr fein gemahlen; die Masse wurde darauf in einem Muffelofen ganz derselben Art, wie sie zum chlorirenden Rösten angewendet werden, sorgfältig calcinirt, bis sämmtliche Eisensalze auf die höhere Oxydationsstufe gebracht waren. Nach dem Calciniren wurde das Product in einem mit Rührwerk versehenen Cylinder mit Hülfe von Dampf in Wasser gelöst

und die Lösung dem Klären überlassen; das Eisenoxyd setzte sich ab und bedurfte nur des Auswaschens, um reine Eisenmennige darzustellen und in den Handel zu gehen.

Die Lösung (wesentlich Na_2SO_4 und NaCl haltend) wurde in Dampfpfannen concentrirt. Diese waren cylindrisch, 3,05 m im Durchmesser, 1,83 m hoch, geheizt durch Dampf von 40 Pfd. (2,72 Atm.) Ueberdruck, welcher in einer in fünf oder sechs Windungen um den Umfang der Pfannen herumgehenden und 51 oder 76 mm von derselben abstehenden Schlange circulirte. Das beim Concentriren sich abscheidende Salz wurde durch ein Rührwerk gehindert, sich an dem Boden und den Seiten der Pfanne und um die Schlange herum in Krusten abzusetzen. Das Rührwerk bestand aus einer stehenden, in einem Zapfenlager am Boden der Pfanne rotirenden Welle mit sechs horizontalen Armen. Die Concentration wurde bis auf 1,37 bis 1,40 specif. Gew. der Flüssigkeit, je nach deren Zusammensetzung, fortgesetzt; es fand sich dann, daß fast sämmtliches Sulfat ausgeschieden war; die Flüssigkeit mit dem suspendirten Salze wurde in einen Abtropfkasten mit falschem Siebboden abgelassen, das Salz mit etwas kochendem Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, und dann in einem Ofen getrocknet, wobei es ein Product von oben angegebener Reinheit ergab.

Dieses Verfahren, welches augenscheinlich ziemlich erheblichen Aufwand an Kohle erfordert, machte sich natürlich nicht bezahlt, als später der Preis der Kohlen höher stieg, und wurde deshalb aufgegeben. Es ist zur Zeit auch noch nicht wieder aufgenommen worden, dürfte aber Beachtung für solche Fälle verdienen, wo Brennmaterial billig und reines Sulfat und Eisenmennige werthvoll sind. Uebrigens dürfte gerade der erste, mit Gibb's Verfahren gemeinschaftliche Schritt, nämlich das Abdampfen der sauren Laugen in einem Ofen mit Ziegelsohle, meiner Ansicht nach zu den technisch schwierigsten Aufgaben gehören, deren Ueberwindung durch eine verbesserte Construction der Ofensohlen ein großes Desideratum darstellt.

Ellis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 613) will die Concentration der Laugen durch Hitze nur theilweise vornehmen und dann die Krystallisation von Glaubersalz durch Abkühlung bewirken. Augenscheinlich war dieses Verfahren damals nur in kleinem Maßstabe probirt worden.

E. de Cuyper (Deutsch. Pat. Nr. 53 261 und 54 131) kühlt die Laugen auf 3° unter Null ab, wobei das Natriumsulfat vollkommen auskrystallisirt, während die Chloride (von Eisen, Zink, Natrium u. s. w.) bei — 10° noch nicht erstarren sollen. Um letztere zu gewinnen, wird nach Entfernung des Natriumsulfats die Lauge vollständig eingedampft und der Rückstand geglüht; reines Eisenoxyd bleibt zurück, während Chlorzink in Lösung geht und durch Kalkmilch gefällt wird.

Jurisch (Deutsch. Pat. Nr. 41 737) will die Abfallslaugen von der Kupferextraction auf folgendem Wege zu Gute machen. Die Laugen werden in mit Rührwerk versehenen Bütten durch Calciumcarbonat beinahe neutralisirt. Dann bläst man Luft und Dampf ein und fügt in dem Maße, wie Ferrisulfat entsteht, Kalkmilch zu, ohne es aber zu einer vollständigen Sättigung der Säure

kommen zu lassen. Sobald alles Eisen ausgefällt ist, läßt man den Schlamm in Klärgefäße ab, zieht die klare Lauge ab und läßt den Absatz durch eine Filterpresse gehen. Er enthält etwas Zinksalz, Calciumsulfat und Calciumcarbonat und kann an Eisen angereichert werden, wenn man ihn das nächste Mal zur Sättigung von frischer Lauge verwendet. Das so entstandene basische Eisensulfat läßt sich zur Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid, Eisenoxydfarbe u. s. w. verwenden. Die davon abgezogene Lauge wird in einem Rührbottich mit so viel Kalk vermischt, daß basische Reaction entsteht. Das nun ausfallende Zinkhydroxyd enthält etwas basisches Eisensulfat, kohlensaures Mangan und Calcium, und kann in passender Art verwerthet werden.

Nach einer Mittheilung des Erfinders in Chem. Ind. 1888, S. 3 geben 50 cbm Abfallslauge, 40 g $ZnCl_2$ im Liter enthaltend (aus 1,5 bis 3 Proc. Zink haltendem Pyrit) nach seinem Verfahren 806 kg Eisenoxyd, mit Calciumsulfat gemischt, 3600 kg schwefelsaures Ammoniak, 1444 kg Zinkoxyd (mit 50 Proc. Zink), 3245 kg Kochsalz und ein wenig Chlorkalium. Alles dies ist jedoch nur aus Laboratoriumsversuchen abgeleitet, da das Verfahren von Jurisch keine praktische Anwendung gefunden hat. Immerhin wollen wir aus seinem Aufsatze die Analyse der von ihm verarbeiteten Lauge mittheilen, welche in der Wittkowitzer Eisen- und Kupferhütte aus ungarischem Pyrit erhalten worden war. 1 Liter davon enthielt:

8,6 g	freie HCl
73,0 „	Na_2SO_4
3,6 „	K_2SO_4
16,9 „	NaCl
40,3 „	$ZnCl_2$
25,9 „	$FeCl_2$
3,1 „	Fe_2Cl_6
6,4 „	andere Substanzen.

Auch giebt Jurisch daselbst den Kupfer- und Zinkgehalt einer großen Anzahl von Pyritsorten.

Wigg, Steele und Wigg (Engl. Pat. Nr. 13 722, 1884) mischen die Abfallslauge mit einer äquivalenten Menge von Chlorcalciumlauge aus dem Weldon'schen Chlorverfahren, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von Gyps bildet, den man durch eine Filterpresse abscheidet und als „pearl-hardening" zur Füllung von Papierzeug ꝛc. verkauft. Das Filtrat behandelt man mit Kalkmilch, oxydirt das niederfallende Ferrohydroxyd durch Einblasen von Luft oder Chlor, wäscht es in einer Filterpresse und erhält daraus durch Glühen Farben von verschiedener Schattirung. Nach einem anderen Patente von Wigg (Nr. 5620, 1885) soll man das Eisen mit Schwefelammonium niederschlagen und ein drittes Patent (Nr. 11 129, 1885) beschreibt Apparate zu diesem Zwecke.

Das Patent von Bird (Engl. Pat. Nr. 12 458, 1887) enthält nichts wesentlich Neues.

Andere Kupferextractionsverfahren.

P. Spence behauptet, daß man bei seinem mechanischen Röstofen (vergl. S. 242) alles Kupfer bis auf 0,24 Proc. in löslicher Form, nämlich als Sulfat, erhalte, und dadurch die chlorirende Röstung überflüssig werde.

H. und Ch. N. Hills (Engl. Pat. Nr. 1021, 1878) trennen die groben und feinen Theile der Pyritabbrände durch Sieben. Das Feine wird in gewöhnlicher Art chlorirend geröstet; das Grobe wird mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ausgelaugt und das Kupfer dann durch Eisen niedergeschlagen.

Ein ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Pyritrückständen ist schon früher von Jetzler beschrieben worden (Dingl. polyt. Journ. **217**, 478; Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 172). Er verarbeitete Pyrit von Borsa-Bánya (Marmaros, Ungarn), welcher nur 1,01 Kupfer enthielt. Die Abbrände dieses Kieses verwittern sehr leicht beim Liegen an der Luft, und nach dem Absieben des nicht verwitterten Kernes durch ein Sieb mit 10 Maschen auf 1 qcm ist das Kupfer mit heißer verdünnter Salzsäure von 2 bis 3° B. extrahirbar, wobei wahrscheinlich das Eisenchlorid wirksam ist, welches auf die niedrigeren Schwefelungsstufen des Kupfers wirkt, indem es selbst in Chlorür übergeht. Beim Auslaugen erhält man Lösungen von 16° B., welche neben dem Kupfer noch Silber, Blei, Aluminiumsulfat etc. enthalten; aus ihnen werden die Metalle durch Brucheisen gefällt und der Niederschlag entsprechend seinem Kupfer- und Silbergehalte an ein Hüttenwerk verkauft. Das Verfahren wies dort, ohne Verwerthung der (als Eisenerz augenscheinlich sehr wenig werthvollen) Rückstände einen sehr geringen Reinertrag auf.

Ein anderes Verfahren zur „größtmöglichen Verwerthung von kupferarmen Kiesen“ ist 1873 dem Baron Leithner in Oesterreich patentirt worden (Dingl. polyt. Journ. **211**, 349). Man soll die Pyritabbrände, wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen, in einem an einen Eisenhohofen angebauten, durch das Gichtgas geheizten Röstofen mit 36 Proc. Kalkhydrat zusammenschmelzen, das Schmelzgut (welches bei Schmöllnitzer Erzen durchschnittlich 49,5 Proc. Eisen und 1,1 Proc. Kupfer enthalte) in dem Hohofen auf Roheisen verschmelzen, das nun 2,09 Proc. Kupfer enthalten soll, und dies Roheisen zur Gewinnung von Cementkupfer verwenden, wobei sein eigener Kupfergehalt mit verwerthet wird. Es scheint dieser Vorschlag jedoch nur im Stadium des Projectes geblieben zu sein, und kann man deshalb über seine praktische Ausführbarkeit nicht urtheilen.

Einige englische Patente von Mason (vom 4. und 6. August 1877, Nr. 2984, 2992, 2993) enthalten absolut nichts Neues.

Die Patente von Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. Nr. 5601, 1886 und Nr. 3704, 1887) zur Extraction von Gold, Silber und Kupfer aus Pyrit können hier nur erwähnt werden.

Allgemeines.

Nach Hunt's Mineral Statistics für das Jahr 1874, S. 65, waren in diesem Jahre in Großbritannien vorhanden 22 Kupferextractionswerke auf nassem Wege, welche zusammen 329 000 Tons Abbrände (entsprechend etwa 450 000 Tons Pyrit) verarbeiteten. Zwei derselben arbeiteten auf Kupfervitriol, drei gingen bis zur Darstellung von Feinkupfer, die anderen verkauften ihr Erzeugniß an Kupferhütten. Die Gesammtproduction an Kupfer aus dieser Quelle schätzt Hunt (S. 24) auf 9000 Tons im Jahre 1874. Im Jahre 1882 betrug die auf Kupfer verarbeitete Menge von Abbränden 434 427 Tons, mit einem Gehalt von 15 300 Tons Kupfer.

Bei der Anlage einer Kupferextractionsfabrik muß man, um die sehr bedeutenden Massen von festen Substanzen und Laugen leichter transportiren zu können, die Niveauverhältnisse sorgfältig berücksichtigen. Zu Oker, zu Hebburn ꝛc. sind alle Apparate terrassenförmig angeordnet. Die Anordnung zu Oker ist von Bräuning a. a. O. durch Zeichnungen wiedergegeben worden. Oben befindet sich ein Beschickungsboden, dem die Abbrände und das Salz durch Hundeläufe zugeführt werden. Daran schließen sich zwei Kollermühlen, von denen jede täglich 15 Tons Erz und $2^1/_4$ Tons Salz auf 2 mm Korngröße zerkleinern kann. Durch Hunde wird das Erz den etwas tiefer liegenden Röstöfen zugeführt, welche durch wieder tiefer liegende Gasgeneratoren gefeuert werden. Unterhalb der Röstöfen folgen in drei absteigenden Terrainstufen die Laugereikästen, die Fällkästen für das Cementkupfer, und Reservoire für die Endlaugen, aus welchen sie durch Injectoren wieder gehoben und zur Auslaugung der Erze von Neuem verwendet werden.

Fünfzehntes Capitel.

Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (sächsisches oder Nordhäuser Vitriolöl, Oleum) und des Anhydrids.

Schon im dritten Capitel dieses Werkes ist eine Beschreibung der rauchenden Schwefelsäure gegeben, und diese als eine Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Pyroschwefelsäure, $\begin{matrix} SO_2-OH \\ >O \\ SO_2-OH \end{matrix}$ charakterisirt worden, welche Verbindung neuerdings fast ganz rein, als sogenanntes „festes Vitriolöl“ in den Handel kommt, während das gewöhnliche, flüssige Oleum eine Auflösung davon in Schwefelsäuremonohydrat ist.

Obwohl aller Wahrscheinlichkeit nach das rauchende Vitriolöl gerade die Form ist, in welcher die Schwefelsäure zuerst dargestellt worden ist, und obwohl es noch vor einer Generation an verschiedenen Orten, namentlich auch in der Nähe von Nordhausen in Preußisch-Sachsen fabricirt wurde, so hat sich doch neuerdings die Fabrikation desselben nach der früher allein gebräuchlichen Methode ganz und gar auf Böhmen concentrirt, und ist so gut wie ganz in die Hände einer einzigen Firma, Johann David Starck, übergegangen. Der Grund davon lag darin, daß bei dieser Fabrikation der Arbeitslohn einen verhältnißmäßig sehr großen Theil der Kosten ausmacht, und daß sie einen unverhältnißmäßig großen Raum und eine Unmenge von kleinen Apparaten beansprucht, so daß sie nur unter ganz bestimmten Umständen rentabel sein kann. Es sind daher alle anderen, und auch die Fabriken am Harz, eingegangen, welche übrigens nie zu Nordhausen selbst, sondern zu Braunlage und Goslar bestanden und in Nordhausen nur ihre Niederlage hatten (Kerl-Stohmann, 2. Aufl., 4, 1334).

So lange das rauchende Vitriolöl wesentlich nur zum Auflösen von Indigo gebraucht wurde, fühlte man das Monopol jener böhmischen Firma nicht sehr; seitdem aber in der Erdwachs- und ganz besonders in der Theerfarbenindustrie große Mengen von rauchender Schwefelsäure verwendet werden, hat man sich mehrfach bemüht, diese auf anderen Wegen zu erzeugen, und ist damit auch zum Ziele gelangt. Man hat die Bemühungen in zweierlei Richtungen angestellt: einmal dahin, ob man nicht den „Vitriolstein“ durch andere, geeignetere Sulfate ersetzen könne, welche beim Erhitzen ihre Schwefelsäure ganz oder theilweise als Anhydrid abgeben; zweitens, ob man das Schwefelsäureanhydrid (als dessen Auflösung in Hydrat man das Oleum ansehen kann) nicht direct durch Synthese gewinnen könne. Diese Methoden sollen später erwähnt werden; zunächst muß aber die bis auf die neueste Zeit allein im regelmäßigen fabrikmäßigen Betriebe ausgeführte Darstellung aus „Vitriolstein“ beschrieben werden, welche darauf beruht, daß Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, in starker Glühhitze sich in Eisenoxyd, Fe_2O_3, und Schwefelsäureanhydrid, $3SO_3$, spaltet, mit theilweiser Zerlegung des letzteren in SO_2 und O.

Die Fabrikation des rauchenden Vitriolöls aus Vitriolstein.

Wir sind hierüber genau unterrichtet durch eine Schilderung von Egid V. Jahn (Wagner's Jahresber. f. 1873, S. 220), welche wir zuerst auszüglich wiedergeben, und zu der nur einzelne Nachträge gemacht werden sollen.

Die Basis dieses eigenthümlichen Industriezweiges bilden die Przibramer Schiefer der Silurformation, die direct auf den Urthonschiefern aufliegen und von sehr verschiedenem Habitus sind. Entweder schließen sie sich den Urthonschiefern in jeder Beziehung an (taube Schiefer, zum Theil als Dachschiefer benutzt), oder aber sie sind durch einen mehr oder minder reichen Gehalt an Pyrit (1 bis 31 Proc.) und Kohle ausgezeichnet. Die letzteren unterscheiden sich von den übrigen Schiefern des gleichen geologischen Horizontes durch ihre dunklere Färbung und ihr bedeutenderes specifisches Gewicht, was bei ihrer Aufsuchung eine große Erleichterung gewährt. Man nennt sie Alaun- oder richtiger

Vitriolschiefer. Sie treten an den Begrenzungen der Pilsener Kohlenmulde in Lagern von meist bedeutender Mächtigkeit (einige Fuß bis 20 Klafter) und bedeutender Erstreckung auf. Meist werden sie an den Ufern der Flüsse und Bäche angetroffen, wo das Wasser die natürliche Entblößung herbeiführte. Sie machten sich durch ihre besondere Oxydirbarkeit und die häufigen Auswitterungen von Eisenvitriol schon frühzeitig bemerklich, und wo sie mit den beständigeren Schiefern verwechselt wurden, oft in sehr unwillkommener Weise, wie z. B. bei Aufführung eines Eisenbahndammes. Auf dieser Oxydationsfähigkeit des Vitriolschiefers beruht eben die ausgedehnte Verwendung desselben zur Darstellung chemischer Producte, welche notorisch schon im 16. Jahrhundert stattfand und gegenwärtig ihren Culminationspunkt erreicht hat. Bei starkem Thonerdegehalt, was seltener zutrifft, dient er zur Alaundarstellung, bei geringerem Thonerde- und bedeutenderem Pyritgehalt zur Darstellung von Eisenvitriol und Vitriolstein (Ferrisulfat), woraus sich die Darstellung des Vitriolöles naturgemäß entwickelte. Da die Schiefer der Pilsener Gegend wahre Vitriolschiefer sind, so fristeten die vormals betriebenen Alaunwerke nur kümmerlich ihr Dasein, während daselbst gegenwärtig der beste Rohstoff für die rationelle Vitriolerzeugung gewonnen wird.

Die Pilsener Schwefelwerke werden schon im Jahre 1526 erwähnt. Das rauchende Vitriolöl, Oleum, auch Nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure genannt, ist notorisch die älteste bekannte Schwefelsäure und wurde zuerst in Böhmen dargestellt, von wo sich die Fabrikation nach Sachsen und dem Harze verbreitete. Sie hat aber dort schon lange aufgehört und sich nach ihrer Heimath zurückgezogen. Der dreißigjährige Krieg mit seinen Folgen vernichtete die metallurgische und chemische Industrie Böhmens fast vollständig, und erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts begann diese wieder aufzuleben, namentlich um Pilsen und Elbogen herum, wo das reiche Vorkommen fossiler Brennstoffe in unmittelbarer Nähe von Vitriolschiefer die billigste Erzeugung des Rohstoffes und Schutz vor der übermächtigen Concurrenz der englischen Schwefelsäure boten. Die letztere wird zwar in derselben Gegend, ja meist in denselben Fabriken dargestellt, aber das Oleum hat eben seinen besonderen Markt. In Groß-Lukavic wurde schon seit 1778 aus Eisenvitriol Oleum gebrannt, aber nur in geringen Quantitäten (der Centner kostete 50 Gulden). Erst im Jahre 1792 wurde diese Fabrikation durch Johann David Starck mit Erfolg aufgenommen. Er verschrieb die ersten Arbeiter aus Sachsen und benutzte als Rohmaterial zuerst calcinirten Eisenvitriol, sodann Vitriolstein, welche aus Altsattel angekauft wurden. Der Mangel an Brennstoff führte zur Anlegung von Werken im Egerthal und im Pilsener Kreise. Die Kolben, Vorlagen und Oleumflaschen wurden aus Waldenburg bezogen, aber schon 1797 eine eigene Thonwaarenfabrik angelegt. Wegen seiner hervorragenden Verdienste um den „niederen Bergbau" wurde er 1836 in den Adelstand erhoben († 1841) und sein Sohn Johann Anton v. Starck führt die Firma noch fort. 1873 wurden auf den 12 Starck'schen Werken Producte im Werthe von $4^1/_2$ Mill. Gulden erzeugt, davon 60 000 Wiener Centner Oleum. Die gewaltige Starck'sche Concurrenz und das daraus resultirende Sinken der Preise hat allen schwächeren Unternehmern die Arbeit

unmöglich gemacht und diesen Industriezweig thatsächlich in jener Hand monopolisirt. Die Oleumindustrie zerfällt in:

1. die Darstellung des Vitriolsteines,
2. die Oleumbrennerei,
3. die Caput-mortuum-Verarbeitung.

Die Erzeugung des Vitriolsteines geschah früher aus Eisenvitriol- und Alaunmutterlaugen, die vorwiegend Ferrisulfat enthalten (im kleinen Maßstabe ist sie noch in Littmic im Betriebe); gegenwärtig liefert ihn aber hauptsächlich der Vitriolschiefer. Derselbe wird besonders bei Hromic, Littau und Weißgrün bergmännisch gewonnen. Zusammensetzung desselben nach Anthon's Untersuchungen (1842):

	Vitriolschiefer				
	von Weißgrün I	von Weißgrün II	von Darova	von Hromic	von Briza
a) Löslich in Wasser:					
(Calcium-Magnesium-Ferrosulfat)	1,20	2,80	1,00	1,60	0,80
b) Unlöslich in Wasser:					
Schwefeleisen	12,37	31,53	14,50	11,58	14,33
Eisenoxyd	0,76	2,17	2,42	0,16	0,64
Thonerde	3,50	2,40	2,80	1,20	1,30
Kieselsäure	74,90	55,96	71,21	75,70	73,40
Kohlenstoff	6,09	4,99	6,84	8,40	8,80
CaO, Cu, Se, As / Verlust	1,18	0,15	1,23	1,36	0,73
Specifisches Gewicht	2,76	3,15	2,67	2,56	2,85

Die beiden letzten Varietäten enthalten meist Ferrosulfat als wasserlöslichen Bestandtheil.

Nach Anthon darf die Qualität der Schiefer durchaus nicht nach dem äußeren Ansehen, am wenigsten aber nach der Menge der sichtbaren Pyritkrystalle beurtheilt werden. Solche sind gar nicht verwitterbar und können nach vielen Jahren noch aus dem total verwitterten Schiefer unverändert ausgelesen werden. Der Werth des Schiefers beruht lediglich in der Menge des äußerst fein, gar nicht mit bloßem Auge erkennbaren Schwefeleisens, wie dies namentlich die beiden letzten Varietäten documentiren, die so vollständig verwittern, daß sie nach mehreren Jahren nur lockere, kohlenstoffhaltige Kieselsäure zurücklassen. Hieraus folgt, daß das früher gebräuchliche Rösten der Vitriolschiefer nicht nur nichts nützte, sondern direct schadete, indem dabei eine namhafte Menge Schwefel verbrannte, welche sonst in Schwefelsäure übergegangen wäre.

Die größte Anlage zur Gewinnung und Verarbeitung des Vitriolschiefers befindet sich zu Hromic. Das Lager ist in einer Mächtigkeit von 20 Klaftern constatirt; die Ueberlagerung von Dammerde, Schutt u. s. w. beträgt 11 Klafter. Das disponible Abbauquantum beläuft sich auf 189 Mill. Centner Erz; 1835 bis 1871 wurden hier 13 Mill. Centner gefördert. Das Erz wird auf Halden von neun Klafter Höhe gestürzt, indem die mit einem Steinbrecher möglichst gleichförmig zerkleinerten Erze terrassenförmig aufgestürzt werden; darüber und an den Seitenwänden laufen Rinnen zur Wasserzuleitung. Um den der Verwitterung förderlichen Luftzutritt zu vermehren, läßt man bei der Ausführung der Halden senkrechte und wagerechte Canäle. Die Verwitterung dauert im Durchschnitt drei Jahre; da man seit Jahren viel mehr Erz als nöthig aufstürzte, so bekommt man immer Laugen von höchster Concentration.

Beim Liegen an der feuchten Luft verwittern die Erze und erhitzen sich; der Pyrit oxydirt sich zu Ferrosulfat und endlich zu Ferrisulfat, neben dem sich auch etwas Aluminiumsulfat bildet. Diese Salze, sowie die schon vorher vorhandenen löslichen Bestandtheile, werden durch Wasser aus den oben erwähnten Rinnen ausgelaugt. Die braune Lauge, welche durchschnittlich 18° B., mitunter bis 23° B. zeigt, verweilt einige Zeit in dem Laugenbottich, wo sie durch den Luftzutritt etwas abdunstet und sich höher oxydirt. Sie wird nun in den Sudhütten in gedeckten, gemauerten Pfannen mit Oberfeuer auf 40° B. concentrirt; die Aschen- und Rußtheilchen lagern sich in Absatzgefäßen ab und die klare Lauge wird weiter in Eisenkesseln bis zur Syrupsdicke eingedampft. Man läßt sie dann auf den Boden der Sudhütte fließen, wo sie zu **rohem Vitriolstein** oder **Rohstein** erstarrt. Dieser ist eine harte, blaßgrüne oder gelbgrüne Substanz, welche noch viel Ferrosulfat und Krystallwasser enthält. Der Rohstein wird in Flammenöfen noch weiter erhitzt, um ihn zu entwässern und möglichst in Ferrisulfat überzuführen, was freilich im Großbetriebe nie vollständig zu erreichen ist. Der **calcinirte Vitriolstein** ist somit wesentlich wasserfreies Ferrisulfat. Er ist von gelblich weißer Farbe, löst sich in Wasser fast ohne Rückstand mit rothgelber Farbe und reagirt stark sauer. Er enthält immer noch ein wenig Ferrosulfat und in wechselnden Mengen die Sulfate von Aluminium, Magnesium und Calcium.

In Littau ist ein disponibles Erzquantum von 138 Mill. Centner; bisher wurden 6 Mill. gefördert. In Weißgrün wurden 1851 93 000 Centner gefördert. Die Vitriolsteinerzeugung aus den drei Orten zusammen betrug 1872 circa 60 000 Centner. Für 1 Centner Vitriolstein braucht man 6 bis 20 Centner Vitriolschiefer.

Der calcinirte Vitriolstein kommt in die Oleumhütten; er liefert verschiedene Quantitäten von Vitriolöl, nämlich früher nur 33 Proc., jetzt 40 bis 50 Proc.

Die **Oleumbrennerei** wird in den aus den technologischen Werken bekannten Galeerenöfen betrieben. Die Firma **J. D. Starck** besitzt zu Bras, Kasnau, Bykov und Davidsthal 12 Oleumhütten mit zusammen 120 Oefen.

Der calcinirte Vitriolstein wird in Quetschwerken zerkleinert und in die aus feuerfestem Thon angefertigten Oleumkolben eingetragen. Auf jeder Seite des Galeerenofens befinden sich vier Reihen von je 34 Kolben über einander, die in der Mitte mit den Böden fast an einander stoßen. Zu oberst bilden 34

große Retorten eine fünfte Reihe; diese sind an beiden Seiten offen, gehen quer durch den ganzen Ofen und haben an jeder Seite eine Vorlage. Ebenso ist an jeden kleineren Kolben eine thönerne Vorlage von solcher Größe gelegt, daß dieselbe das Product von vier bis fünf auf einander folgenden Destillationen zu fassen vermag. Der Hals der Vorlage ist an der Mündung enger, wird daher in den Kolbenhals hineingeschoben und die Fugen werden mit Thon verstrichen. Ein Galeerenofen dieser Art faßt daher 272 kleine und 34 große Oleumkolben und 340 Vorlagen. Der untere Theil des Ofens, in dem Feuerraum, Rost und Aschenfall untergebracht sind, ist aus solidem Mauerwerk aufgeführt; der obere Theil besteht aus einer leichten, durchbrochenen Wölbung, durch deren Oeffnungen die Hälse der Kolben so gesteckt werden, daß sie keiner weiteren Stütze bedürfen. Die untere Reihe der Vorlagen liegt auf dem Mauerwerk des Ofens; die oberen Reihen liegen auf hölzernen Latten.

Die Beschickung der Kolben beträgt durchschnittlich $1^1/_2$ Pfund und wird mit einer löffelartigen Blechschaufel ausgeführt. Jährlich werden 724 000 Stück Kolben und 40 000 Stück Vorlagen verbraucht; früher das Doppelte. Sie kommen in den eigenen Töpfereien der Hütten auf drei bis fünf Kreuzer zu stehen.

Das wasserfreie Ferrisulfat zerfällt bei der Destillation bekanntlich in Eisenoxyd und flüchtiges Schwefelsäureanhydrid. Beim Beginne der Destillation wird die Temperatur langsam gesteigert, so daß erst nach etwa vier Stunden die unterste Kolbenreihe auf Rothgluth gelangt. In dieser Periode sind die Kolben noch offen und wird fast alles Ferrosulfat in Ferrisulfat verwandelt. Bei gesteigerter Hitze erscheinen sodann in der Mündung der Kolben Wasserdämpfe und schweflige Säure, herrührend von Aluminiumsulfat und noch übrigem Ferrosulfat. Hierauf kommen dicke weiße Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche den richtigen Zeitpunkt zum Anlegen der Vorlagen bezeichnen. Das Oleum wird bekanntlich entweder als variables Gemenge von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäure, oder aber als Lösung von Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$) in Schwefelsäure betrachtet; da jedoch der Vitriolstein möglichst vollständig entwässert wird, so muß die erforderliche Menge Wasser in den Vorlagen vorgeschlagen werden, um das Schwefelsäureanhydrid zu absorbiren und in Oleum zu verwandeln. Es kann dies entweder durch Anwendung von Regenwasser oder von englischer Schwefelsäure geschehen. Im ersteren Falle giebt man in die Vorlage 15 Loth Wasser und es ist ein vier- bis fünfmaliger Brand mit eben so oft erneuter Kolbenfüllung erforderlich, um die gewöhnliche Concentration des Oleums von 79° B. zu erreichen. Füllt man die Vorlagen mit englischer Schwefelsäure von 66° B., so ist nur ein drei- bis viermaliger Brand nöthig, um Oleum von bis 80° B. zu erzeugen.

Wenn das Oleum die nöthige Concentration erlangt hat, was man meist an der Schnelligkeit erkennt, mit der ein eingetauchter Holzspan verkohlt wird, so füllt man es in thönerne Flaschen über und überläßt es durch acht Tage der Ruhe, wobei sich die mechanisch mit fortgerissenen Verunreinigungen als Bodensatz abscheiden, von dem die klare Säure abgezogen wird. Zur Erhöhung des specifischen Gewichtes wendet man manchmal einen Zusatz von Natriumsulfat an, der jedoch von den Consumenten entschieden perhorrescirt wird [wie kaum nöthig

zu bemerken!]. Beim Vorschlagen von englischer Schwefelsäure nimmt das Oleum auch die bekannten Verunreinigungen desselben auf, was in gewissen Fällen bei der Anwendung nicht zu übersehen ist.

Der Rückstand, der sich nach vollendeter Destillation in den Kolben vorfindet, geht als Caput mortuum, Colcothar, Engel- oder Englischroth, Polirroth; die Arbeiter bezeichnen es schlechtweg als Farbe (barva). Im Jahre 1872 erzeugte man im Ganzen aus 58 561 Ctr. Vitriolstein 34 410 Ctr. (= 58,4 Proc.) Oleum und 19 732 Ctr. (= 33½ Proc) Caput mortuum. [Der Widerspruch zwischen der Ausbeute von 58,4 und der oben angegebenen von 40 bis 50 Proc. erklärt sich wahrscheinlich durch die vorgeschlagene englische Schwefelsäure, welche in den 58,4 Proc. mit enthalten ist.]

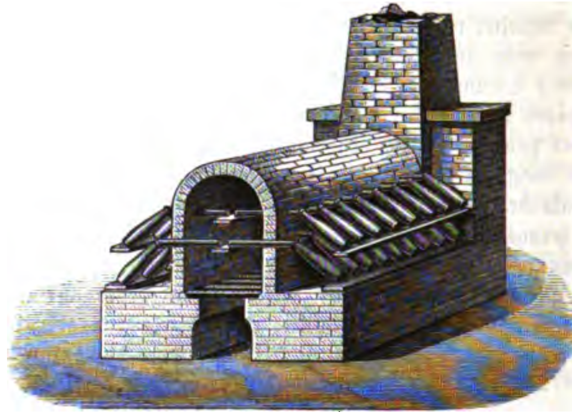
Das glühende Caput mortuum wird nach jedem Brand mit Kratzen aus dem Kolben herausgezogen und zeigt verschiedene Farbennüancen, je nach der Hitze, der er ausgesetzt war. In den unteren Kolbenreihen ist es dunkler, in den oberen heller gefärbt. Anfangs fand dieses Nebenproduct nur unbedeutenden Absatz als ordinäre Farbe oder Polirmittel; Starck gelang es aber, diesen Werth zu vervierfachen und den Absatz von 5000 Ctr. (im Jahre 1832) auf 20 000 Ctr. (im Jahre 1872) zu erhöhen, welche in 19 Nüancen und 41 Sorten in den Handel kommen und namentlich in Hamburg zum Schiffsanstrich verwendet werden. Die Verarbeitung des Caput mortuum zur Handelswaare geschieht in der Fabrik zu Bras, in der Weise, daß man es in einer Feinmühle mit französischen Steinen zerkleinert und nochmals, mit Kochsalzzusatz, bei sorgfältig geregelter Temperatur ausglüht. Hierbei erfährt das Product eine verschiedene Behandlung je nach der erwünschten Farbennüance. Die gelbe Nüance erhält man bei 2 Proc. Salzzusatz nach einstündigem Glühen und allmäligem Auskühlen in verschlossenem Raume; die braune bei 4 Proc. Salzzusatz; die violette bei 6 Proc. Salzzusatz nach sechsstündigem, allmälig verstärktem Glühen und rascher Abkühlung.

Das Ausglühen geschieht in langen Thonröhren, ähnlich den Oleumkolben, die in Galeerenöfen in fünf Reihen über einander angeordnet sind, so daß jeder Ofen mit 60 Stück Röhren beschickt wird. Die Operation ist insofern nicht ohne Schwierigkeit, als das Caput mortuum leicht verbrennt, d. h. dunkelbraun wird, wo es dann als Farbe geringen Werth besitzt. Die Regulirung der Temperatur in den Oefen ist daher von besonderer Wichtigkeit und erfordert viel Umsicht und Uebung des Werkmeisters und der Arbeiter. Das beste Caput mortuum (*F*) ist in den zwei obersten Röhrenreihen enthalten. Nach der Abkühlung wird es gesiebt und auf Schlämmherden geschlämmt. Sodann werden durch Mengung der obengenannten Hauptnüancen und des Rohproductes mit einander in verschiedenen Mengenverhältnissen die verschiedenen, zwischen Gelb, Purpurroth und Dunkelviolett gelegenen Nüancen des Handels erzeugt, auf Trockenherden getrocknet und verpackt. — So weit der Bericht von Jahn.

Die Kleinheit der zur Zersetzung des Vitriolsteins gebräuchlichen Kolben, und die damit zusammenhängende Vervielfältigung desselben, erklären sich daraus, daß bei größerem Durchmesser der Apparate die Hitze zu ungleichmäßig durchdringen, und großen Verlust durch Ueberhitzung des einen, und unvollständige Erhitzung eines anderen Theiles der Beschickung hervorrufen würde.

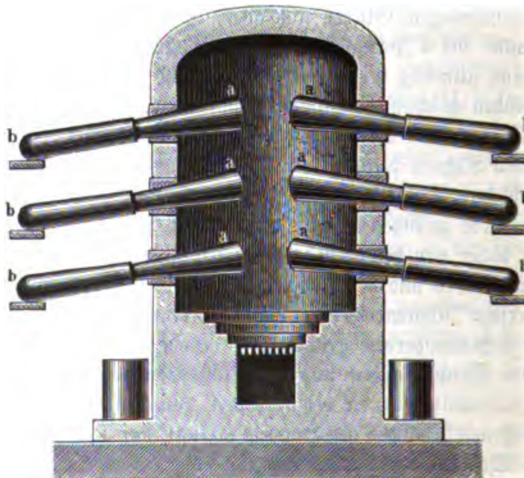
Die folgenden Zeichnungen von Galeerenöfen sind mit der vorhergegangenen Beschreibung nur darin nicht in Uebereinstimmung, daß statt fünf Reihen von Retorten nur zwei, resp. drei Reihen vorhanden sind. Fig. 391 (aus Knapp's

Fig. 391.



chem. Technologie) zeigt einen zweireihigen Ofen in perspectivischer Ansicht, Fig. 392 (aus Kerl-Stohmann's Chemie) einen dreireihigen Ofen im Querdurchschnitt. In beiden Fällen ist irriger Weise der Kolben- (Retorten-) Hals in

Fig. 392.



die Vorlage hineinreichend gezeichnet, während umgekehrt der Vorlagenhals in den Kolbenhals hineinragt, so daß der Kitt nicht in die Vorlage fallen kann. Die Kolben sind birnenförmig, 25 cm lang, am Boden 7 cm, in der Mitte 11 cm, an der Mündung 8 cm weit, mit einer Wandstärke von 11 bis 14 mm. Die

Vorlagen haben ungefähr dieselbe Form, sind aber länger und an ihrer Mündung enger. Das Lutum besteht aus Thon und Sägespänen. Jeder Brand dauert 36 Stunden; das Ende erkennt man daran, daß die Vorlagen kalt werden. Man läßt dann das Feuer ausgehen, läßt 12 Stunden abkühlen, zerbricht den erhärteten Kitt durch einige Schläge mit einem eisernen Werkzeug und nimmt die Vorlagen ab. Der Inhalt der Vorlage wird nicht eher in die bekannten, mit Schraubenstöpseln verschlossenen Steinkrüge ausgeleert, als bis die Säure die nöthige Stärke erreicht hat, also erst nach vier- bis fünfmaligem Gebrauche (siehe oben); die Kolben werden dagegen jedesmal durch Auskratzen von dem Caput mortuum gereinigt und durch Anschlagen geprüft, ob sie noch gut erhalten oder gesprungen sind. Im letzteren Falle werden sie ausgewechselt; die Destillation beginnt dann sofort mit einer neuen Beschickung. Man mußte früher bei jeder Destillation in einem Ofen von 288 Retorten 30 neue Kolben und 3 neue Vorlagen einbringen; jetzt hat man weniger Abgang. Als Feuerungsmaterial dient gut getrocknetes Holz oder Braunkohlen.

Payen giebt folgende Aufstellung für 100 kg Oleum:

250 kg Vitriolstein	14 Frcs.	—	Ct.
2000 kg Braunkohle	3 "	—	"
Arbeitslohn	8 "	—	"
4 Kolben und 4 Vorlagen (?)	2 "	—	"
Zinsen	1 "	80	"
	28 Frcs.	80	Ct.
125 kg Rückstand, Werth	2 "	—	"
Selbstkosten von 100 kg Oleum	26 Frcs.	80	Ct.

Diese Berechnung ist mit allem Vorbehalt aufzunehmen und wird heutigentags nicht mehr gelten.

Manche Säure aus böhmischem Vitriolstein ist schwarz und muß dann durch Zusatz von etwas Salpetersäure wieder entfärbt werden, was ihren Werth verringert, weil man die Salpetersäure nicht wieder ganz entfernen kann.

Die Mittheilung von Stolba (Fischer's Jahresber. 1885, S. 316) fügt zu dem Bekannten nicht viel Neues. Wir führen hier nur die Angabe an, daß im Jahre 1884 die in dem Pilsener District dargestellte Menge Oleum 4349 Tons betrug, wobei 38 Arbeiter beschäftigt waren; ferner folgende Analysen:

1. Vitriolstein.

Ferrisulfat	50,17	Natriumsulfat	0,11
Aluminiumsulfat	11,94	Kaliumsulfat	0,13
Ferrosulfat	1,35	Schwefelsäure	1,49
Magnesiumsulfat	1,17	Kieselsäure	9,10
Calciumsulfat	0,33	Spuren von Mn, As, P_2O_5	—
Kupfersulfat	0,20	Wasser	23,31
			99,30

2. Caput mortuum.

Eisenoxyd	74,62	Schwefeltrioxyd	5,17
Thonerde	12,53	Kieselsäure	1,17
Magnesia	3,23	Kupferoxyd	0,20
Kalk	0,82	Wasser	1,30
			99,04

Aus besonderer Quelle kann ich hinzufügen, daß unter den günstigsten Bedingungen das Ausbringen aus 100 Thln. Vitriolstein, mit 52 bis 54 Thln. SO_3, kaum 36 Thle. Schwefelsäureanhydrid von 95 bis 96 Proc. beträgt, selbstredend aufgelöst in der in den Vorlagen enthaltenen Säure.

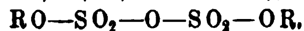
Eine wichtige Verbesserung in der Fabrikation von rauchendem Vitriolöl nach dem böhmischen Verfahren ist von R. Schuberth vorgeschlagen worden (Deutsch. Pat. Nr. 52000). Nach ihm ist die Bildung von Schwefeldioxyd die Hauptursache des Verlustes, welcher im besten Falle immer noch 30 Proc. des Gesammtanhydrids beträgt und bei Anwendung großer Retorten oder Oefen sogar sämmtliches vorhandene SO_3 zerstören kann. Dies kommt von der längeren Berührung von freiem SO_3 mit den glühenden Retortenwänden, und gerade dieser Umstand hat bisher das böhmische Verfahren auf die Verwendung kleiner Gefäße beschränkt, was großen Aufwand an Brennstoff und Thonretorten mit sich bringt, wie auch die Nothwendigkeit der Verwendung vieler gelernter Arbeiter, und noch andere Nachtheile, z. B. das Entweichen von Säuredämpfen in die Atmosphäre, nach sich zieht. Alles dies vermeidet man, wenn man die Zersetzung der Sulfate im luftverdünnten Raume vor sich gehen läßt, wobei die Dämpfe immer abgesaugt werden. Man kann dies sowohl mit aus dem böhmischen Schiefer enthaltenen Vitriolstein, als auch mit künstlich erhaltenen Eisensulfaten ausführen. Die Operation wird in einer horizontalen, flachen Thonretorte mit einem eisernen Mundstück, ähnlich demjenigen der Gasretorten, ausgeführt. Dieses Mundstück enthält eine Oeffnung zum Beschicken und Entleeren und eine in einer Stopfbüchse gleitende Rührkrücke; wenn diese nicht im Gebrauch ist, wird sie nach der Vorderseite hin zurückgezogen, um aus dem erhitzten Theile der Retorte herauszukommen. Ueber dem Ofen befindet sich ein gußeisernes Rohr, welches eine passende Filtrirsubstanz für die Gase enthält, wie Glas- oder Thonscherben, Asbest, Glaswolle u. dergl. Dieses Gasfilter steht einerseits mit der Retorte, und andererseits mit einer gußeisernen Luftpumpe in Verbindung. Die von dieser Pumpe aus der Retorte und durch das Filter hindurch abgesaugten Dämpfe werden durch einen stehenden gußeisernen Cylinder gedrückt, welcher mit Thonfutter versehen ist und eine Anzahl von durchlöcherten Schalen enthält, auf denen zehnprocentiger Platinasbest ausgebreitet ist. Dieser Apparat wird durch die Abhitze des Retortenofens erhitzt und dient zur Regenerirung des Schwefelsäureanhydrids aus den kleinen Mengen von SO_2 und O, welche sich in der Retorte bilden. Von hier streichen die Dämpfe in gußeiserne Condensationsapparate, wo sie von starker Schwefelsäure aufgenommen werden, wobei die Condensation durch Druck unterstützt wird. Während der Operation wird das Sulfat in der Retorte mehrmals umgekrählt; aber während dies geschieht, wird

die Luftpumpe stehen gelassen, damit kein Staub abgesaugt wird. Die Luftverdünnung verursacht eine rasche Zersetzung des Ferrisulfats mit nur geringer Bildung von SO_2; der Apparat ist sehr leistungsfähig, und der Brennstoffverbrauch geringer als früher. Der Rückstand wird nicht überhitzt, wie dies bei den unteren Reihen der Galeerenöfen stattfindet, und eignet sich daher besser zur Verwendung als Malerfarbe; aus demselben Grunde kann man ihn auch zur Darstellung von neuem Ferrisulfat gebrauchen. — Wenn man Natriumsulfat verwenden will, so giebt man der Retorte einen vertieften, mit Platina ausgefütterten Boden. Dieser wird ein- für allemal mit Natriumsulfat beschickt; indem man Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) hinzugiebt, wird Bisulfat gebildet, welches man (gerade wie man es im Falle des Ferrisulfats thut) zuerst erhitzt, ohne die Verbindung mit den Condensationsapparaten herzustellen, bis alles Wasser ausgetrieben ist und Dämpfe von SO_3 und SO_2 auftreten, worauf man die Verbindung herstellt und die Erhitzung fortsetzt. Den Rückstand in der Retorte behandelt man wieder mit gewöhnlicher Schwefelsäure und benutzt ihn somit immer wieder von Neuem. (Wie man sieht, ist das Verfahren von Schuberth nicht nur zur Aufarbeitung von böhmischem Vitriolstein, sondern auch zur Darstellung von Oleum aus gewöhnlicher Schwefelsäure bestimmt, gehört also insofern auch in den nächsten Abschnitt. Man vergleiche übrigens Neale's Patent weiter unten.)

Die Säure, welche in der Fabrikation des künstlichen Alizarins und zur Darstellung vieler anderen künstlichen Farbstoffe gebraucht wird, muß noch reicher an Anhydrid sein, als das beste Oleum, wie es früher von Böhmen kam. Diese sogenannte „feste Schwefelsäure“ stellten sich die Alizarinfabrikanten früher meist selbst dar, indem sie das Oleum in gußeisernen Retorten erhitzten und das entweichende Anhydrid in einem anderen Theile der Säure auffingen, welche in eisernen, vor Luftzutritt völlig geschützten Vorlagen enthalten war (Roscoe und Schorlemmer, Lehrbuch d. Chem. 1877, 1, 288); neuerdings wird ihnen jedoch eine feste Säure mit 40 bis 45 Proc. SO_3 geliefert, welche fast reine Pyroschwefelsäure vorstellt; ferner auch noch reichere, theils flüssige, theils feste Producte (vergl. darüber die Tabelle am Ende dieses Capitels). Solche, sowie sogar reines Anhydrid werden schon längst sowohl von den Starck'schen Werken aus Vitriolstein, als auch aus gewöhnlicher Schwefelsäure nach den neueren, unten zu beschreibenden Methoden fabricirt.

Die Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid und rauchendem Vitriolöl aus künstlich dargestellten Sulfaten.

Man kann behufs Erzeugung von Schwefeltrioxyd aus Sulfaten zwei Wege einschlagen, nämlich entweder solche Sulfate verwenden, welche bei hinreichend niedriger Temperatur Schwefeltrioxyd abspalten, oder aber zu denjenigen Verbindungen greifen, welche zwischen Schwefeltrioxyd und den Sulfaten in der Mitte stehen, nämlich den Pyrosulfaten vom Typus:



$$RO{-}SO_2{-}O{-}SO_2{-}OR.$$

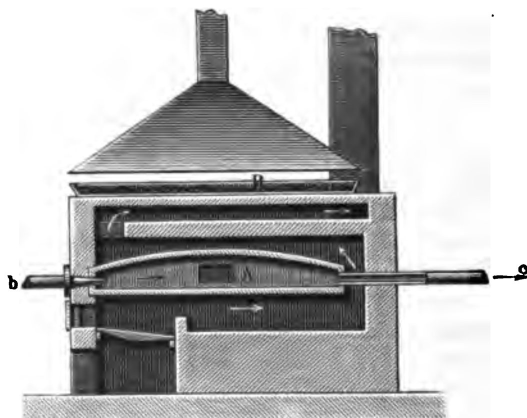
Der einzige Vertreter der ersten Classe ist das normale Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$. Allerdings werden auch viele andere Sulfate, wie das von Aluminium, Zink, Kupfer u. s. w. durch Hitze zersetzt; aber in allen Fällen mit Ausnahme des Eisens findet die Zersetzung erst bei einer Temperatur statt, bei welcher das SO_3 selbst sich schon ganz oder doch größtentheils in SO_2 und O spaltet. So giebt z. B. das Zinksulfat, welches sich beim Rösten der Blende so leicht bildet, bei lebhafter Rothgluth ZnO, SO_2 und O, aber kein SO_3. Dagegen wird Ferrisulfat schon bei dunkler Rothgluth zersetzt, so daß das abgegebene SO_3 noch nicht zerfällt, nach der Reaction:



$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

Freilich kann man diese Reaction nie ganz vollständig durchführen, da es unmöglich ist, den ganzen Inhalt des Zersetzungsapparates genau auf die geringste erforderliche Temperatur zu bringen; ein erheblicher Theil der Masse wird zu hoch erhitzt und überdies wird viel von dem ursprünglich frei gewordenen Schwefeltrioxyd in Berührung mit den heißeren Theilen der Mischung oder den Wänden des Apparates überhitzt, so daß ein Theil der SO_3 sich stets in SO_2 und O spaltet und so verloren geht (wenn man nicht die Wiedervereinigung dieser beiden Gase auf anderem Wege hervorbringt, vgl. oben S. 774).

Fig. 393.



Diese beiden Umstände, weniger als die Schwierigkeit, Ferrisulfat billig genug darzustellen, haben gegen die anscheinend so leichte Nachahmung des böhmischen Verfahrens gewirkt, welche darin besteht, daß man Eisenoxyd mit gewöhnlicher starker Schwefelsäure behandelt, die Mischung erhitzt, bis alles Wasser verjagt ist und trockenes Ferrisulfat entstanden ist, und die Erhitzung bei höherer Temperatur fortsetzt, wobei das sich dann entwickelnde Schwefelsäureanhydrid condensirt wird, während der Rückstand von Eisenoxyd immer wieder von Neuem benutzt wird (vergl. auch Cl. Winkler, unten S. 782). Dieses Verfahren ist nicht vortheilhaft erfunden worden, und auch für die von Schuberth angegebene Abänderung desselben (S. 774) stehen praktische Erfahrungen noch aus.

Es ist jedoch möglich, daß das folgende Verfahren lohnender ist, da unter den besonderen Umständen des Falles die Säure nichts kostet (oder sogar weniger als nichts, insofern man sonst die Mühe ihrer Beseitigung hat) und unter den betreffenden örtlichen Umständen auch die Kosten des Brennstoffes äußerst gering sind. Ragosine und Tworkowitsch (Deutsch. Pat. Nr. 43 453)

verwenden nämlich die theerige Abfallsäure, welche bei der Reinigung von rohem Petroleum in sehr großen Mengen entsteht, und welche bis zu 90 Proc. freie Säure enthält. Sie mischen diese mit Eisenoxyd, wobei eine starke Reaction eintritt, ein Theil des Wassers entweicht und sogar eine Abkühlung zuweilen nothwendig wird, da die Zersetzung des Sulfats schon bei 150° beginnt. Die entstehende feste Masse wird gemahlen, getrocknet und auf 300 bis 500° erhitzt. Fig. 393 zeigt den dafür angewendeten Ofen. In die sehr niedrige Muffel *A* wird durch die Düse *b* trockene Luft eingepreßt und die schweren Anhydriddämpfe werden durch *c* abgezogen. Die abziehenden Feuergase dienen zur Trocknung der Masse in der Pfanne *B*.

Einige haben vorgeschlagen, Eisenvitriol anzuwenden, welcher bei der Röstung basisches Ferrisulfat, $Fe_2O(SO_4)_2$, giebt; aber dies verspricht von vornherein noch weniger Erfolg, als wenn man mit Fe_2O_3 und H_2SO_4 anfängt, und die von Schemfil gemachten Berechnungen (Franz. Pat. vom 2. Dcbr. 1869; Monit. Scient. 1870, p 492) sind ganz werthlos.

Magnesiumsulfat in Form von Kieserit oder calcinirtem Bittersalz wurde von Sonstadt vorgeschlagen (Engl. Pat. vom 3. März 1875). Man sollte damit genau wie bei Ferrisulfat verfahren. Dies geht aber nicht an, da Magnesiumsulfat beim Glühen meist SO_2 und O, und nur sehr wenig SO_3 giebt (Wagner's Jahresber. 1876, S. 327).

Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$, ist verhältnißmäßig leicht zu erzeugen, indem man das leicht darstellbare Bisulfat, $NaHSO_4$, so lange erhitzt, bis das chemisch gebundene Wasser ausgetrieben ist: $2\,NaHSO_4 = H_2O + Na_2S_2O_7$. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich das Pyrosulfat und giebt Schwefelsäureanhydrid ab:



$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3,$$

während normales Natriumsulfat zurückbleibt und immer wieder von Neuem verwendet werden kann. Hierauf sind verschiedene Vorschläge gegründet worden.

Prelier hat vorgeschlagen (Engl. Pat. vom 29. Juni 1847; Knapp, chem. Technologie 1, 2, 367), rauchende Schwefelsäure auf folgende Weise zu bereiten, welche in Frankreich im Großen befolgt worden sein soll [kaum nachhaltig!]. 100 Thle. Natriumsulfat (calcinirtes Glaubersalz) werden mit 2 Thln. Kaliumsulfat und 2 Thln. Gyps in Retorten aus Sandstein (?) gebracht und mit der erforderlichen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen, um Bisulfate zu bilden, welche dann später in Pyrosulfate, $Na_2S_2O_7$, übergehen. Dann heizt man an, worauf anfangs säuerliches Wasser, dann Schwefelsäure von 40°, von 50°, von 66° und endlich rauchende Schwefelsäure kommt. Das Letztere erkennt man daraus, daß die in Wasser fallenden Tropfen des Destillates ein zischendes Geräusch verursachen; man legt alsdann eine mit englischer Schwefelsäure beschickte Vorlage vor. Diese Säure kann Natriumsulfat enthalten. Der Retortenrückstand wird natürlich immer wieder zu gleichem Zwecke benutzt.

Wallace erhielt am 30. Mai 1876 ein englisches Patent auf das Erhitzen von Natriumbisulfat in thönernen Retorten; das entstehende Anhydrid (resp. rauchende Vitriolöl) wird in Krügen aus gleichem Materiale aufgefangen,

deren zur Aufnahme des Leitungsrohres durchbohrter Deckel durch eine einfache Platte ersetzt werden kann; man kann auf diese Weise die Säure im Auffangegefäße selbst transportiren und vermeidet die Verbreitung der Säuredämpfe beim Umgießen. Die zuerst übergehenden Dämpfe, aus wässeriger Schwefelsäure bestehend, fängt man besonders auf. Das Natriumsulfat bleibt in der Retorte und wird durch Eintragen von Schwefelsäure immer wieder in Bisulfat verwandelt, so daß man continuirlich arbeiten kann.

[Die Erfahrung scheint bewiesen zu haben, daß die Darstellung von rauchender Schwefelsäure durch einfaches Erhitzen von saurem Natriumsulfat in der eben erwähnten Weise nicht mit Vortheil auszuführen ist. Man muß das Pyrosulfat so hoch erhitzen, daß nur wenig SO_3 unzersetzt übrig bleibt; auch kostet dies zu viel Brennmaterial.]

Der Vorschlag, rauchende Schwefelsäure durch Austreiben aus Natriumsulfat mit Borsäure zu erhalten (Muspratt-Stohmann, 3. Aufl. **6**, 156), scheint nie ausgeführt worden zu sein.

Leichter als aus Natriumpyrosulfat soll man rauchende Schwefelsäure aus Magnesiumsulfat und Natriumpyrosulfat zusammen erhalten, nach Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 3110, vom 5. März 1878). $MgSO_4$ wirkt auf $Na_2S_2O_7$ noch erheblich unter Rothgluth, wobei sich ein Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ bildet und SO_3 frei wird. Statt des Na kann K, statt des Mg können andere Metalle, welche Vitriole mit 7 Aequ. bilden, eintreten. Man stellt das Pyrosulfat wie gewöhnlich aus Sulfat und Schwefelsäure, das wasserfreie $MgSO_4$ durch Erhitzen von Bittersalz dar, und bringt das $MgSO_4$ in das eben geschmolzene $Na_2S_2O_7$ ein. Beim stärkeren Erhitzen wird dann SO_3 frei. Das zurückbleibende Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ wird mit Wasser behandelt und die beiden Salze werden nach bekanntem Verfahren getrennt, um wieder zur Darstellung des Anhydrids zu dienen. Der Werth des Verfahrens für die Praxis soll darin liegen, daß die Entbindung des Anhydrids bei so niedriger Temperatur stattfindet, daß dazu Apparate aus allen überhaupt in Betracht kommenden Materialien angewendet werden können, ohne daß erhebliche Abnutzung stattfinde, und außerdem in der Ausbeute, welche bei guter Ausführung bis zur theoretischen gesteigert werden könne.

Nach Versuchen, welche wiederholt in des Verfassers Laboratorium angestellt wurden, erfolgt allerdings bei Zusatz von Magnesiumsulfat die Entwickelung des Anhydrids bei viel niedrigerer Temperatur, und ist die Ausbeute viel größer als bei Anwendung von Natriumbisulfat für sich allein. Ein Zusatzpatent von Wolters (Nr. 6091, vom 13. Octbr. 1878) enthält eine Vereinfachung (welche der Verfasser bei seinen Versuchen schon als ganz selbstverständlich angewendet hatte); nämlich statt die nach der Destillation bleibende Doppelverbindung durch Krystallisation in ihre Bestandtheile zu zerlegen, wird das Salz gepulvert und ohne Weiteres mit Schwefelsäure versetzt. Beim Erhitzen geht zunächst Wasser fort und dann kommt das Anhydrid. Hierbei muß 1 Aequ. Säure auf 2 Aequ. Salz angewendet werden, da sonst die Hälfte der Säure wasserhaltig übergeht. Das nach der Destillation zurückbleibende Salz ist ein Doppelsalz von der Formel $Na - SO_4 - Mg - SO_4 - Na$.

In großem Maßstabe scheint das Magnesiumsulfatverfahren von Wolters keinen Erfolg gehabt zu haben, wohl aber ein weiteres Patent desselben Erfinders vom Jahre 1881 (Deutsch. Pat. Nr. 12 295). Hiernach stellt man Natriumpyrosulfat in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen von Bisulfat, $NaHSO_4$, bis zur Austreibung des Wassers dar. Setzt man nun zu dem Pyrosulfat eine große Menge Schwefelsäuremonohydrat, so entsteht eine Zersetzung nach der Formel:

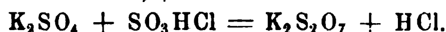


$$Na_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + SO_3.$$

Das SO_3 wird abdestillirt und das Bisulfat zum Wiederbeginn des Processes benutzt. Dieses Verfahren wird in einigen Fabriken wirklich ausgeübt.

Ein weiteres Patent von Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 15 639) zeigt, daß beim Erhitzen eines Gemisches von pyroschwefelsaurem Alkali mit concentrirter Schwefelsäure in gußeisernen Gefäßen sich eine Kruste von Schwefeleisen bildet, welche fest anhängt und der Säure während der Destillation Widerstand leistet, so lange als Natriumbisulfat in der Retorte vorhanden ist.

H. Schulze (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2705) hat eine ausführliche Arbeit über die Pyrosulfate veröffentlicht, von welcher hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden kann. Trockenes Kaliumsulfat oder Natriumsulfat absorbiren SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung; aber zur Bildung eines vollständigen Kaliumpyrosulfats muß höhere Temperatur angewendet werden, nämlich Tränken mit SO_3 und Abdestilliren des Ueberschusses bei 100 bis 120°. Das in ähnlicher Weise behandelte Natriumsalz enthält nur 85 Proc. $Na_2S_2O_7$. Auch viele andere Basen geben pyroschwefelsaure Salze. Die Methode von Berzelius zur Darstellung solcher Salze, nämlich Erhitzung der Bisulfate, gab keine guten Resultate; ein besseres Ergebniß wird durch Erhitzen der Sulfate mit Chlorsulfonsäure erhalten, von welcher man einen, später wieder abzudestillirenden Ueberschuß anwendet. Die Reaction ist:



$$K_2SO_4 + SO_3HCl = K_2S_2O_7 + HCl.$$

(Leider kommt man bisher zu der Chlorsulfonsäure gerade durch SO_3, weshalb dieses Verfahren sich kaum zu technischer Verwerthung eignen dürfte.)

Ein sehr gutes Verfahren zur Darstellung von pyroschwefelsaurem Natron ist dasjenige von Baum (Deutsch. Pat. Nr. 40 696). 240 kg Natriumbisulfat, oder aber 142 kg neutrales Sulfat und 98 kg Schwefelsäuremonohydrat, werden in eine gußeiserne Retorte gegeben, welche mit Rührwerk versehen und mit einer Luftpumpe verbunden ist. Die letztere wird in Betrieb gesetzt, um die Luft zu verdünnen, und die Retorte wird zuerst auf 260°, später unter fortwährendem Umrühren fünf bis acht Stunden lang auf 300 bis 320° erhitzt. Das meiste Wasser geht zwischen 260 und 280° fort, wenn die Luftverdünnung auf 500 bis 600 mm Quecksilbersäule gestiegen ist; die Erhitzung auf 320° erfolgt nur, um die Reaction ganz sicher zu Ende zu führen. Es ist zweckmäßig, zwischen die Retorte und Luftpumpe einen Kühler einzuschalten, der durch ein Glasrohr mit einer Vorlage verbunden ist. Wenn man kein Wasser mehr in diesem Glasrohr herablaufen sieht, so ist die Reaction beendigt und die geschmolzene Masse wird ausgegossen, worauf sie zu Kuchen von reinem Pyrosulfat erstarrt (vergl. Schuberth's Verfahren, S. 774).

Die Verwerthung des in Schwefelkies-Röstgasen enthaltenen Schwefelsäureanhydrids.

Bekanntlich enthalten gewöhnliche Kiesofenröstgase eine erhebliche Menge von Schwefelsäureanhydrid, welche zuweilen auf 10 Proc. der gesammten Säuren des Schwefels ansteigen kann; man kann diese Menge durch Verlängerung der Berührung mit rothglühendem Eisenoxyd noch steigern, wie es S. 290 ff. ausführlich beschrieben ist. Diese Thatsache ist von verschiedenen Erfindern benutzt worden. Majert und Messel (Engl. Pat. Nr. 1201, 1878) leiten das Röstgas durch concentrirte Schwefelsäure, welche das SO_3 absorbirt und dadurch zu wirklichem Monohydrat, H_2SO_4, oder noch weiter gebracht werden kann; aber unzweifelhaft sättigt sich diese Säure auch mit SO_2, was sie für viele Zwecke unbrauchbar machen dürfte.

Ein Verfahren, welches thatsächlich im Großen ausgeführt zu werden scheint, besteht darin, daß man das Röstgas der katalytischen Wirkung von feinvertheiltem Platina (s. u.) aussetzt. In diesem Falle vermehrt sich das ursprünglich vorhandene SO_3 um das neugebildete, so daß die Condensation leichter und lohnender wird. Aber das Röstgas wird dabei erheblich ärmer und weniger geeignet zur Umwandlung in Schwefelsäure durch den gewöhnlichen Kammerproceß gemacht, was in Bezug auf die Rentabilität des Verfahrens nicht zu übersehen sein wird.

Entwässerung der Schwefelsäure durch Metaphosphorsäure.

Nobel u. Fehrenbach (Deutsch. Pat. vom 3. August 1884) lassen die Dämpfe von kochender concentrirter Schwefelsäure über Stücke von Metaphosphorsäure bei einer Temperatur von 320° streichen. Die letztere hält das Wasser mit einem Theile der Schwefelsäure zurück, während Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid fortgehen und in der gewöhnlichen Weise condensirt werden. Die Operation wird in einem Gefäße aus Glas oder Platin ausgeführt, welches in einem Sandbade steht, wobei die Schwefelsäuredämpfe durch ein beinahe auf den Boden des Gefäßes reichendes Rohr eingeführt werden. Die Dämpfe von SO_3 entweichen oben, das verflüssigte Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure läuft unten aus und wird durch Eindampfen und Erhitzen auf dunkle Rothgluth in Metaphosphorsäure zurückverwandelt. [Bisher kennt man kein Material, in dem sich dieses Verfahren ausführen ließe. Glas oder Platina widerstehen der Wirkung von geschmolzener Phosphorsäure nicht auf längere Zeit.]

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure durch Synthese aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Ohne auf die Frage einzugehen, wie man „katalytische Wirkungen“ wissenschaftlich erklären könne, wollen wir mit diesem Worte die Synthese von SO_3 aus SO_2 und O durch Vermittelung einer dritten Substanz bezeichnen, welche

am Ende des Processes unverändert bleibt, obwohl es mehr als wahrscheinlich ist, daß diese „Contactsubstanz“ irgend welche vorübergehende Zustandsänderung erleidet, die fortwährend wieder aufgehoben wird, so daß man eine solche Veränderung am Schlusse nicht mit irgend welcher Sicherheit nachweisen kann.

Phillips (der schon am 31. März 1831 ein englisches Patent auf die Vereinigung von SO_2 und O durch glühendes Platin ꝛc. genommen hatte) und Magnus bemerkten 1832 (Pogg. Ann. **24**, 610), daß ein Gemenge von 2 Vol. Schwefligsäuregas und 1 Vol. Sauerstoffgas, welches trocken unverändert bleibt, sich bei Gegenwart von Wasser allmälig verdichtet; bei Gegenwart von glühendem Platin aber sehr schnell. Leitet man das feuchte Gemenge von SO_2 und O oder atmosphärischer Luft durch eine schwach glühende Röhre, welche Platinschwamm oder Platindraht enthält, so verdichtet sich fast sämmtliche SO_2 zu Vitriolöl; lufttrockener Platinmohr verwandelt das Gemenge in rauchende Schwefelsäure (Döbereiner, ebend. S. 609). Magnus bemerkte sogar die Bildung von etwas Schwefelsäure beim Durchleiten des Gemenges durch eine dunkel glühende, Glasstücke haltende Röhre, und, in geringem Grade, durch eine leere Röhre; Mahla konnte dies allerdings nicht bestätigen. Blondeau (Compt. rend. **29**, 405; Liebig, Jahresber. f. 1849, S. 641) fand, daß dunkel rothglühender thoniger Sand dieselbe Eigenschaft zeigte, wenn das feuchte Gemenge von SO_2 und O darüber geleitet wurde.

Die Bildung von Schwefelsäureanhydrid unter diesen Umständen war schon von Phillips und Magnus bemerkt worden, und ging auch aus Döbereiner's Versuch (s. o.) offenkundig hervor. Wöhler und Mahla fanden dann 1852 (Ann. Chem. Pharm. **81**, 255), daß zum gelinden Glühen erhitztes Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd, besser noch zusammen gefälltes Chromoxyd und Kupferoxyd sofort die Bildung dicker Nebel verursachten. Platinschwamm und Blech wirkten nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber weit unter der Glühhitze; Kupferschwamm erst nach oberflächlicher Oxydation. Wöhler's Resultate regten zu verschiedenen Versuchen an, z. B. in den Hütten zu Oker, welche jedoch (nach Knocke, Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 144) resultatlos blieben, weil der zur Umsetzung erforderliche Zeitaufwand zu bedeutend war. Ebenso wenig Erfolg hatte Schneider's im Jahre 1848 hochgepriesenes Verfahren mit platinirtem Bimsstein (Dingl. polyt. Journ. **107**, 159, 363; **109**, 354), sowie die Versuche auf der Muldener Hütte von Plattner (Die metallurgischen Röstprocesse, S. 339) und von Reich (Dingl. polyt. Journ. **217**, 230), wobei glühender Quarz als Contactsubstanz benutzt wurde. Genau dasselbe Verfahren ist noch einmal von Piria (Cimento **2**, 293; Liebig's Jahresbericht für 1859, S. 308) vorgeschlagen worden, augenscheinlich nur zur Laboratoriumsdarstellung von Schwefeltrioxyd, da man die schweflige Säure dazu aus Natriumsulfit und verdünnter Schwefelsäure entwickeln, und nicht atmosphärische Luft, sondern Sauerstoffgas anwenden sollte. Kuhlmann nahm noch einmal ein Patent auf dieselbe Sache (1858), ebenso wie Laming (4. September 1848; Dingl. polyt. Journ. **112**, 281; **113**, 128), Robb (Engl. Pat. 26. März und 2. April 1853), Truemann (desgl. 2. Mai 1854), Schmersahl und Bouck (desgl. 24. Januar 1855) ꝛc.

Die meisten der erwähnten Vorschläge hatten zum Zweck, den Bleikammerproceß durch einen vermeintlich einfacheren und billigeren zu ersetzen, und strebten nicht die Bildung von Schwefelsäureanhydrid oder rauchendem Vitriolöl als solchen, sondern diejenige von gewöhnlicher Schwefelsäure an. So sollte z. B. nach Phillips (s. o.) schweflige Säure, erzeugt durch Verbrennung von Schwefel, gemengt mit einem Ueberschusse von atmosphärischer Luft, vermittelst eines Gebläses durch eine stark erhitzte, fast rothglühende Röhre von Gußeisen getrieben werden, in der sich Platinschwamm oder feiner zusammengewundener Platindraht befindet; die gebildete dampfförmige Schwefelsäure wird mit dem Stickstoff und der überschüssigen Luft in einen langen, mit Kieselsteinen gefüllten, aufrechten Bleicylinder unten eingeführt, in welchem beständig Wasser herabfließt, welches die Schwefelsäuredämpfe condensirt. Gerade um an dem theuren Platin zu sparen, schlug Piria mit Platinsalz imprägnirten und dann geglühten Bimsstein vor, und die meisten anderen oben Erwähnten wollen mit anderen porösen Körpern ganz ohne Platin auskommen. Aber alle diese Versuche nahmen ein ungünstiges Ende; die Reaction erwies sich als zu langsam und unvollkommen, und völlig außer Stande, mit der gewöhnlichen Bleikammermethode zu concurriren.

Anders konnte die Sache liegen, wenn es sich nicht mehr darum handelte, mit der Bleikammermethode für gewöhnliche Schwefelsäure, sondern mit der Vitriolsteinmethode für rauchende Schwefelsäure zu concurriren oder gar Schwefelsäureanhydrid selbst auf fabrikmäßigem Wege darzustellen. Das letztere war bis vor etwa 15 Jahren eine ganz unbekannte Industrie; ebenso wird die rauchende Schwefelsäure in Böhmen factisch ganz genau so wie schon seit mehr als einem Jahrhundert gemacht, mit enormem Aufwande an Arbeit, Brennmaterial, Raum, Gefäßen und in ganz kleinem, nur durch Wiederholung der Apparate vergrößertem Maßstabe. Trotzdem, daß diese Umstände und das Gebundensein an das Vorkommen des Vitriolschiefers die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure allmälig auf eine einzelne Firma in Böhmen beschränkt haben, wie oben ausgeführt, hatte sich gerade neuerdings deren Gebrauch ungemein vergrößert, indem zu den früheren, relativ unbedeutenden Verwendungen andere, wie die Reinigung des Erdwachses, die Fabrikation einer Menge von organischen Sulfosäuren als Zwischenproducten für verschiedene künstliche Farbstoffe 2c. kamen, und es war mit Bestimmtheit voraus zu sagen, daß dieses so kräftige chemische Agens ein Artikel von eminenter technischer Bedeutung werden würde, sobald das Monopol seiner Erzeugung gebrochen sein und es zu billigerem Preise in den Handel kommen würde. Es ist das große Verdienst von Clemens Winkler, diese Frage im Jahre 1875 durch eine bahnbrechende Arbeit (Dingler's polyt. Journ. 218, 128; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 296) in den Vordergrund gebracht zu haben, und es sei zunächst Winkler's Aufsatz auszüglich wiedergegeben.

Winkler schlug zunächst vor, um die Rentabilität der Oleumerzeugung nicht mehr von localen Verhältnissen, wie dem Vorhandensein von Vitriolschiefer, abhängig zu machen, Vitriolstein durch Behandlung von gemahlenem Caput mortuum mit concentrirter Schwefelsäure darzustellen (vergl. oben S. 776). Diese beiden Körper vereinigen sich schon bei gelindem Erwärmen zu einer gelblichweißen, harten Masse von Ferrisulfat. Der Wassergehalt der Schwefelsäure

gelangt durch die Reactionswärme von selbst zur Verdampfung, ohne besondere Entwässerung des Productes, wenn man mit nicht zu kleinen Mengen operirt und ungefähr 1 Thl. Eisenoxyd auf 1,8 Thle. Schwefelsäure anwendet. Will man die 66 grädige Säure durch Kammersäure ersetzen, so erhärtet auch das Gemenge von dieser mit Eisenoxyd bei längerem Erhitzen unter Verdampfung des vorhandenen Wassers zu Vitriolstein. Das Caput mortuum läßt sich auch durch irgend ein anderes Eisenoxyd, z. B. Abbrände von reinem Schwefelkies, ersetzen; doch müssen diese fein gemahlen sein. Das Eisenoxyd wird dann beim Destilliren des Vitriolöles zurückgewonnen und kann beliebig oft zur Darstellung von Vitriolstein benutzt werden.

Die Oleumdestillation selbst ist aber ein für den Massenbetrieb wenig geeigneter Proceß. Der umfängliche Apparat und die Schwierigkeit der Handhabung schrecken nicht mit Unrecht vor einer Verpflanzung desselben zurück. Eine Verallgemeinerung der Oleumfabrikation kann nur stattfinden, wenn man das Schwefelsäureanhydrid nicht mehr durch Erhitzen gewisser wasserfreier Sulfate, sondern direct aus schwefliger Säure und Sauerstoff durch Contactwirkung darstellt. Die Möglichkeit hierzu ist vorhanden (wie schon im Obigen erwiesen); es kommt aber darauf an, die tauglichste Contactsubstanz anzuwenden. Dies ist unbedingt fein zertheiltes Platin, welches man bei seiner Kostspieligkeit zweckmäßig auf eine große, an sich indifferente Oberfläche vertheilt, wodurch seine Wirksamkeit auch erhöht wird. Am meisten empfiehlt sich dazu der sogenannte platinirte Asbest, welchen man erhält, wenn man weichen, lose gefilzten Asbest mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid durchfeuchtet, ihn dann in Salmiaklösung eintaucht und nach dem Trocknen glüht. Von weit geringerem Effect sind andere poröse und mit Platin imprägnirte Contactsubstanzen, wie Bimsstein oder poröser Porzellanthon.

Die Einwirkung des erhitzten platinirten Asbestes auf ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff kann unter Umständen eine äußerst kräftige, von reichlicher Anhydridbildung begleitete sein, aber sie ist es nicht beim Vorhandensein anderer, als Verdünnungsmittel wirkender, indifferenter Gase, wie es folgende Versuche zeigten. Der platinirte Asbest war von weicher, wolliger Beschaffenheit, sein Platingehalt betrug 8,5 Proc. Er wurde in einer Schicht von 30 cm Länge und 12 mm Dicke, in einer im gelinden Glühen erhaltenen Glasröhre, angewendet. Das getrocknete Gasgemisch trat an einem Ende des Glasrohres ein, passirte den Asbest in mäßig raschem Strome und wurde am anderen Ende zuerst in Wasser und dann in einer Lösung von Natriumcarbonat aufgefangen. Es wurden nun von 100 Gewthln. angewendeter schwefliger Säure in SO_3 übergeführt bei Anwendung

1. eines Gemisches von reiner SO_2 und reinem O . . . . 73,3 Gewthle.
2. „ „ „ „ SO_2 und Luft . . . . . . 47,4 „
3. „ Gases mit 4 Vol. Proc. SO_2, erhalten durch Verbrennung von Schwefel in einem Luftstrome . . . . 11,5 „

Es vermindert sich also die Wirkung des platinirten Asbestes, und vermuthlich auch diejenige aller übrigen Contactsubstanzen, in dem Maße, in dem

die Verdünnung der schwefligen Säure durch andere indifferente Gase zunimmt, als welche auch überschüssiger Sauerstoff oder schweflige Säure selbst über das stöchiometrische Verhältniß von SO_2 zu O hinaus wirken muß.

Nun ist es aber bekannt, daß die gewöhnliche englische Schwefelsäure bei starker Glühhitze in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasserdampf zerfällt. Von diesen läßt sich der Wasserdampf leicht und vollständig condensiren und es bleibt dann ein Gemenge von SO_2 und O in genau dem zur Bildung von SO_3 nöthigen Verhältnisse zurück. Auf diese Weise konnte alle Beimischung indifferenter Gase vermieden, und die SO_2 und O auf dem Wege der Contactwirkung wieder vereinigt, also die hydratische Schwefelsäure indirect in wasserfreie übergeführt werden. Um dieses experimentell durchzuführen, diente folgender Apparat. Ein schmiedeeisernes Rohr wurde innen mit einem Gemenge von Chamotte und Wasserglas überzogen, dieses eingebrannt, das Rohr mit Porzellanstücken gefüllt, in einem Kohlenofen zum starken Glühen erhitzt und durch ein zweischenkeliges, in einen Kork am Ende des Rohres eingesetztes, Trichterrohr Schwefelsäure von 66° B. (84° T.) stetig eingetropft. Der Zufluß derselben wurde durch eine mit Schraubenquetschhahn versehene, Mariotte'sche Flasche regulirt. Indem die entstehenden Schwefelsäuredämpfe das mit Porzellanstücken gefüllte, hellroth glühende Rohr durchzogen, zersetzten sie sich, wenn auch nicht ganz, in SO_2, O und H_2O. Letzteres wurde durch ein mit Bimsstein gefülltes, mit concentrirter Schwefelsäure durchtränktes Gefäß zurückgehalten, zugleich mit unzersetzt gebliebener Schwefelsäure. Das übrig gebliebene trockene Gemisch von SO_2 und O trat in ein langes, erst horizontal laufendes, dann abwärts gebogenes Glasrohr, dessen horizontaler Theil mit platinirtem Asbest lose gefüllt war, während der verticale Schenkel in eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Vorlage einmündete. Hierauf folgte eine zweite eben solche und eine dritte, mit Sodalösung zur Absorption der SO_2 gefüllte. Sowie der platinirte Asbest mit Hülfe eines Gasofens zum gelinden Rothglühen gebracht war, bemerkte man die Bildung von Schwefelsäureanhydrid, welches sich zum Theil in festem Zustande in der Rohrleitung ablagerte. Die Operation verlief regelmäßig, ohne besondere Ueberwachung. Nach Verlauf mehrerer Stunden wurde der Versuch unterbrochen, und der Inhalt der ersten Vorlage vollständig in rauchende Schwefelsäure umgewandelt gefunden. Es zeigte sich, daß von der angewendeten Schwefelsäure überhaupt 93 Proc. zersetzt wurden, und von der zersetzten 78 Proc. wieder zu SO_3 vereinigt worden waren.

Zur Ausführung dieses Verfahrens im Großen schlug Winkler folgenden Apparat vor: Zur Zersetzung der englischen Schwefelsäure solle ein Ofen mit thönernen Retorten dienen, ähnlich den Gasretorten, vorn und hinten eingemauert. Diese sind mit groben Stücken von Quarz, Chamottesteinen, Tiegelscherben und dergleichen gefüllt und tragen vorn das gewöhnliche Mundstück mit dem Gasabzugsrohre, hinten eine Welter'sche Trichterröhre von Schmiedeeisen. Durch diese fließt, während der Ofen sich in starker Rothgluth befindet, in continuirlichem Strahle Schwefelsäure von 66° B. (84° T.) ein (vielleicht würde auch eine schwächere Säure genügen) und kommt in dem glühenden Raume sofort zur Verdampfung und Zerlegung. Stehende Retorten dürften vielleicht noch

zweckmäßiger sein. [Auch dürfte es möglicherweise vortheilhafter sein, die Schwefelsäure in besonderen Gefäßen zu verdampfen. D. Verf.] Das auf solchem Wege in gleichförmigem Strome erhaltene Gemenge von SO_2, O und Wasserdampf wird aus den verschiedenen Retorten einem als Vorlage dienenden Hauptrohre zugeführt und gelangt von da in den Condensator, in welchem sich die größte Menge des Wasserdampfes nebst der mitgerissenen Schwefelsäure verdichtet. Dieser würde zweckmäßig aus einem Systeme von Bleiröhren mit Luft- oder Wasserkühlung bestehen, analog den Condensatoren der Gasfabriken. Die hier abfließende, etwa 15 bis 20° B. (11 bis 16° D.) haltende und stark mit schwefliger Säure beladene Schwefelsäure sollte in den Kammerproceß zurückgehen. Das Gasgemisch wird nun in einem Koksthurme durch einen Regen von Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) getrocknet, oder wenn nöthig, durch zwei solcher Thürme. Das Gasgemisch kann so getrocknet der Wirkung des glühenden Asbestes ausgesetzt werden, von welchem 50 bis 100 kg, enthaltend 4 bis 8 kg Platin, schon für einen ziemlichen Großbetrieb genügen würden. Eine Verringerung der Contactwirkung, wie man sie mit der Zeit befürchtet hat, könnte nur durch Asche, Staub, Ruß und dergleichen eintreten, von welchen hier nicht die Rede sein kann; auch ließe sich das Platin, wenn es einmal nöthig werden sollte, einfach und billig ausziehen und wieder auf neuen Asbest übertragen. Die Wirkung des platinirten Asbestes auf das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff beginnt schon bei kaum sichtbarer Glühhitze, und deshalb wird sich bei der Operation im Großen die Wärme der aus dem Schwefelsäure-Zerlegungsofen abziehenden Schürgase verwenden lassen. Man läßt diese durch einen muffelförmigen Raum streichen, welcher auf den ersten Ofen aufgesetzt ist, und in den man mehrere aus feuerfestem Thon dargestellte und mit Porzellanglasur versehene Röhren einlegt, die lose mit platinirtem Asbest gefüllt sind, und in welchen das Gasgemisch, nachdem es den Trockenthurm verlassen, eintritt. Das sofort entstehende Schwefelsäureanhydrid führt man durch weite, ebenfalls glasirte Thonröhren ab und kann es entweder als solches in einer Bleikammer verdichten, oder in Schwefelsäure lösen, um diese rauchend zu machen. Soll letzteres geschehen, so läßt man die Dämpfe des Anhydrids in einen bleiernen, mit gezahnten Bleidächern ausgefüllten Thurm treten, durch den ein steter Regen von Säure von 66° B. (84° D.) rieselt; man bemißt den Säurezufluß derartig, daß die Säure den Thurm in rauchendem Zustande verläßt und gleich auf Ballons zum Versandt gefüllt werden kann. Möglicherweise erfordert auch diese letzte Arbeit die Anwendung mehrerer Thürme, die dann zweckmäßig über einander zu stellen wären, damit die Säure selbstthätig von einem zum anderen fließen und sich so allmälig sättigen kann. Sollte nun endlich die Vereinigung von SO_2 und O auch im Großen nicht vollständig erfolgen, so kann man den Rest des Gasgemisches in die Bleikammer einführen, wo es in der gewöhnlichen Weise von selbst zur Verdichtung gelangt.

Hieran schließt Winkler die Bemerkung, daß das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff ebenso gut durch starkes Erhitzen von Vitriolstein oder anderen wasserfreien Sulfaten in großen Destillationsgefäßen, z. B. in Zinkmuffeln, erzeugt und durch platinirten Asbest in Schwefelsäureanhydrid über-

geführt werden kann. Man würde dabei allerdings Rückstände haben, aber andererseits das Trocknen der Gase ersparen, und jedenfalls die jetzigen Uebelstände der Oleumdarstellung vermeiden. [Ein ganz ähnlicher Vorschlag, wie der letzte, allerdings unwesentlichste, Theil des Winkler'schen, ist schon 1847 von Prelier gemacht worden S. 777.]

Um dieselbe Zeit wie Winkler kamen auch Squire und Messel auf die Idee, jene beiden wohlbekannten Reactionen, die Spaltung von Schwefelsäure in H_2O, SO_2 und O, und die Wiedervereinigung von SO_2 und O mit einander zu verbinden. Das von ihnen genommene englische Patent datirt vom 18. September 1875 und wurde erst im März 1876 veröffentlicht, während Winkler's Untersuchung, welche nicht nur selbstredend schon einige Zeit vorher angestellt, sondern auch niedergeschrieben worden war, in der Octobernummer von Dingler's polyt. Journal im Jahre 1875 erschien. Das Zusammentreffen zwischen dem Patente von Squire und Messel mit den Vorschlägen Winkler's, das sich sogar auf verschiedene Einzelheiten erstreckte, ist allerdings sehr merkwürdig; aber die oben gegebenen Daten erweisen, daß sie wirklich beide unabhängig von einander auf jene damals sozusagen in der Luft schwebende Idee kamen. Doch finden wir einen wichtigen Unterschied. Squire und Messel schlugen, gleich so vielen ihren Vorgängern, noch immer platinirten Bimsstein vor, während Winkler zeigte, daß Asbest dem Bimsstein oder allen anderen Stoffen in Bezug auf möglichst feine Vertheilung des Platins und somit auf größtmögliche Oberflächenwirkung weit überlegen ist. Während vermuthlich (soweit man dies bei der in diesem Industriezweige beobachteten strengen Geheimhaltung wissen kann) die übrigen Theile der Vorschläge beider Erfindungen, namentlich auch die Darstellung des Gemenges von SO_2 und O durch Zersetzung von H_2SO_4, nirgend mehr ausgeführt werden, scheint Winkler's Vorschlag, als Contactsubstanz Platinasbest anzuwenden, allenthalben angenommen worden zu sein.

In einer späteren Veröffentlichung (Dingl. polyt. Journal **223**, 409) erwähnt Winkler, daß Debray (Les Mondes 1876, Nr. 3) gegen sein Verfahren einwende, es eigne sich nicht für eine fabrikmäßige Erzeugung von Oleum, wegen der großen Schwierigkeiten, welche die Herstellung von Sauerstoff durch Zerlegung von Schwefelsäure in hoher Temperatur, und die geringe Haltbarkeit der Gefäße darböten. Weder metallene noch irdene Gefäße vermöchten den Schwefelsäuredämpfen zu widerstehen; selbst Platin zeige Durchlässigkeit für Gase bei solcher Temperatur, und werde sowohl durch die directe Einwirkung der Flamme als durch die Verunreinigungen der Schwefelsäure selbst beschädigt. Dagegen sagt nun Winkler, er habe ohne Schwierigkeit mit eisernen Röhren zur Zersetzung der Schwefelsäure gearbeitet, und man könne selbst irdene Gefäße verwenden, wenn man die Schwefelsäure nicht ohne Weiteres in die glühende Zersetzungsretorte einfließen lasse, sondern an der Einführungsstelle eine dicke poröse Unterlage von Thonerde oder Eisenoxyd anwende, in welchem die Säure versickert, um gleich darauf zur Verdampfung zu gelangen. Debray erwähnt selbst, daß man im Laboratorium der École normale mit einem Platinrohre von 120 cm Länge und 25 cm Durchmesser 3 kg Schwefelsäure per Stunde habe zersetzen können, ohne zu erwähnen, ob eine Füllung von Porcellan- oder Ziegelstücken

vorhanden war. In einem Zersetzungsgefäße von der Größe einer Leuchtgasretorte würde man mindestens das fünffache, also 15 kg per Stunde zersetzen können, in einem Ofen von fünf Retorten danach 75 kg stündlich oder 1800 kg täglich, was bei einem Ausbringen von 75 Proc. des Anhydrids = 1000 kg von diesem oder durch Auflösen in englischer Schwefelsäure 2500 kg Oleum ergeben würde; vier solcher Oefen würden die ganze damalige Production von 3000 Tonnen Vitriolöl jährlich beschaffen.

So viel man von anderer Seite hören kann, sind es freilich die beiden von Debray erwähnten Schwierigkeiten, und namentlich die bei der Zersetzung der Schwefelsäure, welche dem Verfahren in den Weg traten. Nach mündlicher Mittheilung von Dr. Majert ist das Verfahren von ihm selbst zu Schlebusch und anderweitig in folgender Weise ausgeführt worden. Zur Zersetzung der Schwefelsäure in SO_2, O und H_2O dienten stehende Retorten aus Thonmasse, angefertigt aus einer Mischung von 3 Thln. Chamottebrocken von Erbsengröße mit 1 Thl. belgischem feuerfesten Thon von vorzüglichster Beschaffenheit, glasirt mit einer Masse, welche bei der herrschenden Temperatur eben zäh, aber durchaus nicht flüssig wird, so daß etwa entstehende Sprünge sich von selbst ausfüllen. Die Retorten waren stehend, befanden sich ganz im Feuer, und hatten oben und unten hydraulische Verschlüsse, den oberen für die Einlaufröhren der Säure, den unteren für die Retortenwandung in dem festen (von den Gasabzugsröhren durchbrochenen) Boden; die Dichtung dieser Verschlüsse wurde durch geschmolzenes Glas bewirkt. In der ersten Retorte stand ein Cylinder, in den die Schwefelsäure aus einem Platinröhrchen einfloß, so daß sie also die Retortenwandung gar nicht berührte; hier verdampfte sie und wurde theilweise schon in dem ringförmigen Raume zwischen Cylinder und Retorte, vollständig aber erst in der zweiten Retorte zersetzt, in welche die Gase gelangten. Zur Leitung diente ein doppelt knieförmiges Rohr, welches mit seinen senkrechten Schenkeln die unteren festen Böden beider Retorten durchbrach, und dessen horizontaler Theil, mitten im Feuer liegend, von einer zur anderen führte. Oben aus der zweiten Retorte gingen die Gase in einen Condensator zur Niederschlagung des meisten Wassers, dann in einen Trockenthurm und hierauf in den Contactapparat, bestehend aus gußeisernen Retorten, gefüllt mit Drahtnetzen, auf welchen der platinirte Asbest lag. (Die betreffende Fabrik ist längst eingegangen.)

Angerstein (Deutsch. Pat. Nr. 26959) beschreibt einen eigenen Apparat zur Zersetzung der Schwefelsäure, in welchem diese von unten eingeführt, in einer flachen Platinschale verdampft und in mit Ziegelbrocken gefüllten Thonröhren zersetzt wird, die von außen durch Generatorgas unter Hochdruck auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden.

Squire (Deutsch. Pat. Nr. 4285 vom 3. März 1878) führt concentrirte Schwefelsäure in Form eines Staubregens vermittelst eines comprimirten Gasgemisches von schwefliger Säure und Sauerstoff in einen rothglühenden, mit trockenem Dampf gefüllten, mit hohlen Ziegeln ausgesetzten Thurm ein. Die Zersetzungsproducte (schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser) werden in einem horizontalen geschlossenen Canale durch eine Bleipfanne u. dergl. geleitet, wo sich das Wasser durch Abkühlung condensirt, während die Wärme der Gase die in der

Pfanne befindliche Schwefelsäure concentrirt und von schwefliger Säure befreit. Eine weitere Condensation findet in Kühlröhren statt, und schließlich werden die Gase in einem Koksthurme durch Schwefelsäure getrocknet, die eben in der oben erwähnten Bleipfanne wieder concentrirt und von schwefliger Säure befreit wird. Wenn die Temperatur der Zersetzungskammer zu sehr sinkt, so wird die Operation unterbrochen, die Kammer wieder mit Dampf ausgespült und der Erwärmungsproceß wiederholt. Das trockene Gasgemisch von SO_2 und O wird in einem besonders erhitzten, mit einem Pyrometer versehenen Apparate, nämlich einer außen aus Gußeisen und innen aus Mauerwerk hergestellten Kammer mit auf- und absteigenden Canälen zu SO_3 vereinigt, wo es platinirtem Asbest begegnet, indem es zwischen Ziegelsteinen einen langen Weg zurückzulegen hat. Die Anhydriddämpfe werden durch stärkste Schwefelsäure in einem gußeisernen Thurme absorbirt, der mit übereinanderstehenden Schalen von eigenthümlicher Form ausgesetzt ist. Die Patentansprüche sind: 1. Einbringung der Schwefelsäure in Form eines Staubregens vermittelst besonders verdichteter schwefliger Säure und Sauerstoffs in bestimmten Verhältnissen. 2. Ausspülung des Apparates mit Dampf vor der Einspritzung der Schwefelsäure, um alle Verbrennungsproducte zu entfernen, und nach derselben, um alle Zersetzungsproducte nach den Condensationsapparaten zu leiten. 3. Bekleidung der Zersetzungskammer und der nöthigen Backsteincanäle mit Bleiplatten, um Lecke zu verhindern und event. selbst unter Druck arbeiten zu können. 4. Construction der Verbindungskammer, durch welche die Gase gezwungen werden, zwischen der äußeren und inneren Kammer zu circuliren und sich zu erhitzen, ehe sie mit dem platinirten Asbest in Berührung kommen, und wodurch die innere Kammer sehr gleichförmig erhitzt wird. 5. Construction des Absorptionsthurmes durch Aufbau eines Systemes von gußeisernen oder thönernen Schalen ꝛc. (Die Patentbeschreibung enthält Abbildungen und noch mehr Einzelheiten.)

Die Zersetzung der Schwefelsäure durch Hitze behufs Darstellung eines passenden Gemisches von SO_2 und O scheint überall aufgegeben worden zu sein, in Folge der hohen Kosten und des großen Verschleißes der Apparate. Vermuthlich sind in vielen Fällen gewöhnliche Pyritofengase das Material, aus welchem Schwefelsäureanhydrid gemacht wird (vergl. S. 780), und zwar jedenfalls stets vermittelst Platinasbest in einer oder der anderen Form. Zweifelsohne brauchen die verschiedenen Fabriken sehr verschiedene Apparate und Einzelheiten des Verfahrens, aber hiervon ist nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen und wir müssen uns auf Auszüge aus den Patentschriften beschränken.

Rath (Deutsch. Pat. Nr. 22118) läßt Kiesofengase zur Abscheidung des meisten Wassers durch einen Kühlapparat gehen, der aus einer großen Zahl senkrechter, in kaltem Wasser stehender Bleiröhren besteht, bei einer nicht über 125 mm in der Secunde gehenden Geschwindigkeit. Mittelst eines Ventiles kann man Luft zulassen. Aus dem Kühler gehen die Gase durch einen mit 60 grädiger Säure gespeisten Koksthurm. Um hier vollständig getrocknet zu werden, darf die Geschwindigkeit des Gasstromes 63 mm nicht überschreiten. Von hier werden die Gase durch eine Pumpe abgesaugt und durch eine Anzahl von eisernen, mit Thon gefütterten Retorten geleitet, welche die Contactsubstanz enthalten und auf eine, zwischen dunkler und heller Rothgluth stehende Temperatur

erhitzt werden. Die Zahl und Größe dieser Retorten muß so gewählt werden, daß die Geschwindigkeit der Gase nicht 63 mm übersteigt. Das sich hier bildende Schwefelsäureanhydrid wird entweder in flüssiger Form in Weißblechgefäßen verdichtet, welche in einem auf 25 bis 30° erwärmten Orte stehen, oder man läßt es in gußeiserne, mit Schwefelsäurehydrat gefüllte, auf 25° gehaltene Gefäße gehen. Besondere Vorsichtsmaßregeln werden für Gase erfordert, welche Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe enthalten.

J. Reale (Engl. Pat. vom 14. März 1876) will wasserfreie, einfach resp. zweifach schwefelsaure Salze von Eisen, Zink, Thonerde oder Natron (vorzugsweise Eisen oder Natron) in thönernen Retorten oder Muffeln erhitzen und das bei ihrer Zersetzung entstehende Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder eine andere Substanz, wie Chromoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd, leiten, welche die Mischung zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen kann. Letzteres soll dann für sich aufgefangen oder durch Vorlegen von gewöhnlicher Schwefelsäure auf rauchendes Vitriolöl benutzt werden. (Vergl. Schuberth, S. 774.)

Scheurer-Kestner (Compt. rend. **99**, 876) behauptet, daß beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Thln. wasserfreien Calcium- oder Magnesiumsulfats mit 1 Thle. Eisenoxyd auf helle Rothgluth sämmtliches Schwefelsäureanhydrid ausgetrieben werde, zuerst als solches, später in SO_2 und O zersetzt. Bei einer Mischung von 175 Thln. Gyps mit 100 Thln. Flußspath und Eisenoxyd findet die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur (derjenigen des Bunsenbrenners) statt und das SO_3 wird dann nicht zu SO_2 und O dissociirt.

Ohne Zweifel wird die Vereinigung von SO_2 und O durch Berührung mit Platina sehr bedeutend erleichtert, wenn beide Gase, oder doch wenigstens eines derselben, in reinem Zustande vorhanden sind. Da reines Schwefeldioxyd, frei von allen fremden Gasen, durch das Verfahren von Schröder und Hänisch (S. 263) erhalten werden kann, so läßt sich hierauf ein entsprechendes Verfahren zur SO_3-Darstellung gründen, worauf dieselben Erfinder ein Patent genommen haben, das sich in der Praxis vollkommen bewährt hat (Deutsch. Pat. Nr. 42215). Ein Gemisch von Schwefeldioxyd mit Luft in bestimmten Verhältnissen wird bei dunkler Rothgluth unter Druck über Platinasbest geleitet, wodurch für die Gase eine große Berührungsfläche zugleich mit langer Dauer der Berührung erreicht wird. Der Druck befördert die chemische Reaction auch dadurch, daß er die activen Gasmolecüle näher zusammenbringt. Ein Gasgemisch von 25 Proc. SO_2 und 75 Proc. Luft ist für den Vorgang am passendsten; die Mischung der Gase wird gleichzeitig mit ihrer Compression durch einen Doppelcylindercompressor bewirkt, dessen beide Cylinder Querschnitte im Verhältnisse von 1 : 3 haben, so daß der eine derselben dreimal so viel Luft, als der andere Schwefligsäureanhydrid pumpt. Die comprimirten Gase treffen in dem Leitungsrohre zusammen, gehen in eine Gaskammer und dann in den Verbindungsapparat. Dieser besteht aus horizontalen, schmiedeeisernen, in einem Ofen eingemauerten Cylindern von ziemlich engem Durchmesser und hinreichend starkwandig, um bei niedriger Rothgluth einen Druck von mehreren Atmosphären auszuhalten; sie sind mit auf eigenthümlichem Wege dargestelltem, besonders wirksamem Platinasbest

gefüllt. Der Druck (meist zwei bis drei Atmosphären) wird durch ein an dem gemeinschaftlichen Austrittsrohre angebrachtes Ventil geregelt. Hier wird die meiste SO_2 in SO_3 umgewandelt, und damit sich das letztere nicht schon in den Röhren oder dem Ventile in fester Form absetzt, sind die aus dem Ofen herausragenden Theile von einer bleiernen Dampfschlange umgeben. Sollte trotzdem durch Krystallisation von SO_3 eine Verstopfung eintreten, so hebt der Druck in der Gaskammer ein Ventil, welches um etwa eine Atmosphäre mehr als das Austrittsventil belastet ist. Aus letzterem gehen die übrigen Gase durch Vorlagen, in denen die SO_3 sich in fester Form absetzt oder durch concentrirte Schwefelsäure zurückgehalten wird. Die noch vorhandene SO_2 wird von dem Stickstoff durch Wasserabsorption getrennt und wieder verwendet. [Dieses Verfahren scheint eines der besten der jetzt wirklich im Gebrauche stehenden zu sein.]

In einer großen Fabrik soll Schwefelsäureanhydrid in folgender Weise dargestellt werden. Reines Schwefeldioxyd, wie es außer nach der Schröder-Hänisch-Methode auch auf den anderen S. 262 beschriebenen Wegen dargestellt werden kann, wird mit der erforderlichen Menge Luft gemengt, das Gemisch in einem Röhrensysteme auf die zur Reaction erforderliche Temperatur erhitzt und dann in einen Apparat geleitet, der mit niedergeschlagenem Platinschwarz imprägnirte Thonkugeln enthält (ähnlich einem Deacon-Apparat zur Chlordarstellung). Dieser braucht gar nicht erhitzt, sondern nur möglichst vor Abkühlung geschützt zu werden, da das Gasgemenge ja schon heiß ankommt und durch die Reaction $SO_2 + O = SO_3$ noch mehr Wärme entwickelt wird.

Sogar der Stickstoff wird vollständig ausgeschlossen, wenn man das Schwefeldioxyd mit reinem Sauerstoff erzeugt. Dies ist zuerst von Messel (Engl. Pat. vom 15. Januar 1878) vorgeschlagen worden. Nach ihm soll man Schwefel mit Sauerstoff verbrennen, welcher durch Elektrolyse von angesäuertem Wasser mit Hülfe von dynamo-elektrischen Maschinen gewonnen wird. Die entstehende schweflige Säure wird mit so viel Ueberschuß von Sauerstoff, als zur Oxydation bis SO_3 nothwendig ist, in einen Gasbehälter geleitet, und aus diesem werden die Gase bei erhöhter Temperatur über Platinschwamm, platinirten Asbest, Chromoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd geleitet; das entstehende Anhydrid wird für sich aufgefangen oder in Schwefelsäure absorbirt. Durch Anwendung zweier Gasbehälter wird der Proceß continuirlich. Der zu gleicher Zeit entstehende elektrolytische Wasserstoff wird zu Heizzwecken oder nach Carburirung zu Leuchtzwecken verbraucht.

Dieses Verfahren muß jedenfalls zu theuer gewesen sein, da die elektrolytische Darstellung des Sauerstoffs zu hoch kommt. Als dieses Gas durch die Entwickelung des Brin'schen Verfahrens billiger wurde, schlug ich selbst vor (in einem auf den Namen Ellice-Clark genommenen Patente, Engl. Pat. Nr. 3166, 1888), solchen Sauerstoff in ähnlicher Weise wie oben zu verwenden, derart, daß keine äußere Erhitzung erforderlich wäre und kein Gas irgend welcher Art verloren ginge. Ich gebe hier keine genauere Beschreibung oder Zeichnung meines Apparates, da es sich herausgestellt hat, daß die Beimischung von Stickstoff nicht, wie man früher glaubte, die vollständige Oxydation der SO_2 verhindert, wenigstens wenn letztere in concentrirter Form vorhanden und eine genügend

active Contactsubstanz gegeben ist; damit fällt aber der Vorzug des reinen Sauerstoffs von gewöhnlicher Luft dahin.

O. von Gruber (Deutsch. Pat. Nr. 27726) will SO_3 aus Kammerkrystallen (Nitrosylschwefelsäure) machen, indem er sie mit trockener Luft und Schwefeldioxyd bei höherer Temperatur behandelt und die frei werdenden Salpetergase wiedergewinnt.

Theerige Abfallsäure, wie sie bei der chemischen Reinigung von Petroleum, Paraffin u. s. w. erhalten wird, soll nach J. D. Starck (Engl. Pat. Nr. 12028, 1889) in folgender Art auf SO_3 verwerthet werden, welche von dem Verfahren von Ragosine u. Dworkowitsch (S. 776) durch die Anwendung von Winkler's Reaction und anderweitig verschieden ist. Die Abfallsäure wird in das niedrigere Ende einer geneigten Eisenretorte eingelassen, in welcher sich eine endlose Schraube zum Herausschaffen der zuletzt zurückbleibenden koksähnlichen Masse bewegt. Das hier entstehende Schwefeldioxyd und Wasser werden mittelst eines Condensators und einer Waschkammer von Wasser und Kohlenwasserstoffen befreit, dann in einem Schwefelsäurethurme getrocknet, mit einer passenden Menge von trockener Luft oder Sauerstoff gemengt und durch ein mit Platinasbest oder anderer Contactsubstanz gefülltes Rohr geleitet. Das entstehende Schwefelsäureanhydrid wird condensirt oder in concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und das zurückbleibende Schwefeldioxyd wird in gewöhnliche Bleikammern geleitet.

Wiedergewinnung von Schwefelsäureanhydrid aus den solches enthaltenden Abfallproducten, wie sie in Theerfarbenfabriken entstehen, ist der Gegenstand eines Patentes von Schulze-Berge (Deutsch. Pat. Nr. 35620), welcher Luftverdünnung zum Abdestilliren von SO_3 aus solchen Gemischen anwendet, wozu er einen besonderen Apparat construirt hat.

Besonders wirksame Contactsubstanzen werden nach einem Patente von Cl. Winkler (Deutsch. R.-Pat. Nr. 4566 vom 21. Sept. 1878) aus Edelmetallen oder Metalloxyden in feinster Vertheilung so dargestellt, daß damit eine indifferente Unterlage beinahe in derselben Weise imprägnirt wird, wie eine Gespinnstfaser im Färbebade ausgefärbt wird. Als Contactsubstanz dient am besten Platin, auch Iridium und Palladium; mit weniger gutem Erfolge die Oxyde des Eisens, Chroms, Mangans, Kobalts und Kupfers. Zur indifferenten Unterlage eignen sich fast alle lockeren porösen Körper, vor Allem Asbest, aber auch Glaswolle, Bimsstein, Kieselguhr, Thon und, sofern die Anwendung des Präparates keine höhere Temperatur erfordert, selbst organische Faserstoffe, wie Cellulose, Baumwolle, Schießbaumwolle, Schwämme &c.

Um Asbest mit fein vertheiltem Platin zu beladen, durchtränkt man denselben innig mit einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von Platinchlorid, der eine zur Reduction des Platins ausreichende Menge von ameisensaurem Natron zugesetzt ist. Die durchgearbeitete, breiige Masse wird im Wasserbade eingetrocknet, wobei das Platin als Platinschwarz ausgeschieden wird und sich fest auf die Faser niederschlägt. Durch Waschen mit Wasser entfernt man die Salze, ohne Platin abzuspülen. Die Menge des niedergeschlagenen Platins hängt von der Concentration der Platinchloridlösung ab; bei Asbest und Baumwolle läßt

sich ein Platingehalt von mehr als 80 Proc. erreichen. — Metalloxyde zeigen nur bei höheren Temperaturen Contactwirkungen, und lassen sich deshalb nur auf feuerbeständige Körper übertragen. So kann man Asbest oder Bimsstein durch Tränken mit Mercuronitrat, dann mit Ammoniumchromat, jedesmaliges Trocknen und schließlich gelindes Glühen innig mit Chromoxyd imprägniren. Durch Tränken mit einer Auflösung von Kupfercarbonat in Ammoniak und gelindes Glühen wird festhaftendes Kupferoxyd niedergeschlagen. Asbest, mit einer Lösung von Manganchlorür, Kobaltchlorür u. dergl. getränkt und dann getrocknet, darauf in erwärmte Chlorkalklösung oder ein anderes geeignetes Fällungsmittel eingetragen, wieder getrocknet, ausgewaschen und geglüht, wird mit den entsprechenden Metalloxyden innig imprägnirt.

Die auf solche Weise präparirten Contactsubstanzen bewirken in Folge ihrer gleichmäßigen Beschaffenheit und der großen Oberfläche, welche sie darbieten, bei höherer, zum Theil sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Vereinigung von Gasen, wie z. B. die Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid, die Umwandlung des im Leuchtgase enthaltenen Schwefelkohlenstoffes in Schwefelwasserstoff, die Oxydation von Alkoholdämpfen etc.; sie finden demgemäß bei allen chemischen Processen vortheilhafte Anwendung, welche sich auf die Erscheinung der sogenannten Contactwirkung zurückführen lassen.

Die Darstellung von ganz besonders wirksamem Platinschwarz ist von Löw (Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1890, S. 289) beschrieben worden. Schon Döbereiner hat gezeigt, daß der Grad der Wirksamkeit des Platinschwarz sehr von der Darstellungsmethode abhängig ist. Das mit Zink und Salzsäure dargestellte Schwarz ist weit weniger wirksam, als das mit alkalischer Traubenzuckerlösung gemachte, und dieses steht wiederum dem aus schwefelsaurem Platinoxyd durch Alkohol dargestellten nach. Das Verhältniß ist 1 : 1,8 : 2,6. Noch weit wirksamer aber ist folgendes Präparat, das mit 40- bis 45 proc. Formaldehyd dargestellt ist, welcher jetzt einen Handelsartikel bildet[1]). 50 g Platinchlorid werden in ein wenig Wasser auf 50 bis 60 ccm aufgelöst und mit 70 ccm 40- bis 45 procentigem Formaldehyd versetzt. Dazu setzt man ganz langsam und unter guter Abkühlung eine Lösung von 50 g Aetznatron in ebenso viel Wasser. Das meiste Metall scheidet sich sofort ab. Wenn man nach 12 Stunden den Niederschlag mittelst einer Filterpumpe abfiltrirt, so geht eine gelbe Lösung durch, welche beim Kochen ein wenig Metall abscheidet. Wenn aber der größte Theil der Salze (Chlornatrium und ameisensaures Natron) durch Auswaschen entfernt ist, so läuft eine tiefschwarze Lösung ab, indem etwas von dem schwarzen Schlamme in Lösung geht. Man unterbricht daher das Auswaschen, bis ein innerhalb des schwarzen Schlammes vor sich gehender Oxydationsproceß zu Ende ist, worauf die Flüssigkeit farblos abläuft. Jener Proceß besteht in der schnellen Aufnahme von Sauerstoff durch die auf dem Filter befindliche schwarze Masse: die Temperatur steigt auf 36 bis 40° und viele Gasblasen steigen unter knisterndem Geräusche, welches mehrere Stunden dauert, auf. Der feine Schlamm ist nun in eine lose, poröse Masse umgewandelt, welche man auswäscht, bis jede

[1]) Dargestellt von Merklin u. Lösekann zu Seelze bei Hannover.

Spur von Chloriden entfernt ist, worauf man sie auspreßt und über Schwefelsäure trocknet. Selbst eine Spur Chlornatrium ist außerordentlich nachtheilig für die Wirkung des Platinschwarz, indem sich dann ein Ueberzug von Platinchlorid bildet. Die schwarze Masse enthält augenscheinlich eine organische Platinverbindung, welche dann durch Oxydation zerstört wird.

Anwendung von Elektricität zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Léon (Franz. Pat. Nr. 206 088, 1890) will Schwefelsäureanhydrid durch Elektrolyse von Schwefelsäure von 66 oder $65^1/_2{}^0$ B. (84 oder 83^0 D.) machen. Die Stromstärke soll nicht 0,1 Ampère auf das Quadratcentimeter überschreiten, um Erwärmung zu verhüten. Dann wird nur SO_3, H und O erzeugt; das erstere wird condensirt, die Gase entweichen. Die Elektroden bestehen aus Platin oder Kohle und werden durch Asbest oder Glaswolle in einer Entfernung von 2 oder 3 mm von einander gehalten. Hierdurch verringert sich der elektrische Widerstand auf 2 bis 3 Ohm auf das Quadratcentimeter, und kann man sich so dem theoretischen Ausbringen von 1 kg H_2SO_4 = 1 kg 45 proc. Oleum auf $^1/_2$ Pferdekraftstunde annähern. Zuweilen entsteht ein Absatz von Schwefel auf der Kathode, was man durch Umkehren der Stromrichtung beseitigen kann.

Nach dem deutschen Patent desselben Erfinders (Nr. 57 118) arbeitet er mit einem von außen gekühlten, mit einer Schieferplatte bedeckten Gußeisenbehälter. In der Mitte befindet sich die negative, hohle Platinelektrode, welche einen mit strömendem Wasser gekühlten Messingkasten umschließt. Sie ist umgeben von einer offenen, rinnenförmigen, positiven Elektrode, welche unten mit Durchgangsöffnungen versehen ist. Getragen wird die letztere durch von Glasröhren umgebene Kupferstäbe, welche in Platinhülsen ausgehen. Bei Strömen von sehr geringer Spannung (0,1 Amp. auf 1 qcm), wobei die nöthige elektromotorische Kraft bis auf 2,5 Volt vermindert werden kann, verwendet man 3 cm hohe Elektroden von Rohkupfer, auf beiden Seiten mit durch Gold zusammengelötheten Platinblättchen bedeckt, spiralförmig zusammengewickelt und durch Glasstäbchen und Asbestschnüre in geeignetem Abstande von einander erhalten. Man soll dann stündlich 1 kg wasserfreie Schwefelsäure[1]) mit einem Kraftaufwande von 0,9 Pferdestärken, oder 1 kg Säure von 68^0 B. mit einem Aufwande von 1,2 Pferdestärken erzielen.

Analyse von rauchender Schwefelsäure.

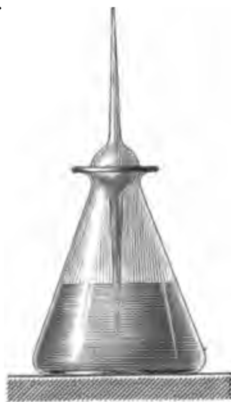
Hierüber sind Aufsätze unter anderem von folgenden Verfassern erschienen: Fürstenau (Chem. Zeitg. 1880, S. 18), Möller (ebend. S. 569), Becker (ebend. S. 600), Winkler (Chem. Ind. 1880, S. 194), Clar und Gaier (ebend. 1881, S. 251). Wir werden aber hier im Wesentlichen die im „Taschen-

[1]) Soll wohl Monohydrat = H_2SO_4 bedeuten.

buch für Sodafabrikation ꝛc.“ gegebenen, aus der Praxis herrührenden Vorschriften mit einigen seitdem entstandenen Verbesserungen beschreiben.

Im vorliegenden Falle ist nicht einmal das Ziehen einer richtigen Probe eine ganz leichte Aufgabe. Abmessen in einer Pipette steht ganz außer Frage; man kann nur an Wägen denken. Aber auch zu diesem Zwecke muß man die Substanz, wenn sie fest ist, zuerst verflüssigen. Dies läßt sich bei nur theilweise krystallisirter Säure oder auch bei fester Pyroschwefelsäure verhältnißmäßig leicht bewerkstelligen. Man kann diese ohne alle Gefahr in einem geschlossenen Gefäße durch Erwärmen auf einem Sandbade bei 30° verflüssigen. Zugelöthete Blechflaschen werden gewöhnlich in einem hinreichend erwärmten Trockenraume aufgestellt. Es findet kein merklicher Verlust an Gehalt statt, wenn man die dazu bestimmte Oeffnung schon vorher aufmacht und sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Dies verhütet das Entstehen von Druck in dem Gefäße während der Erhitzung, was sonst beim Oeffnen einen Unfall verursachen könnte. Anders steht es mit den an SO_3 reicheren, dem reinen Anhydrid nahe stehenden Producten. Diese lassen sich nicht vollständig verflüssigen; ein Theil bleibt immer in Form eines gallertartigen Rückstandes. Dieser Rückstand hat aber genau dieselbe Zusammensetzung, wie der flüssige Theil; man kann also das Muster aus dem letzteren entnehmen, ohne Furcht einen Fehler zu begehen.

Fig. 394.



Das Muster wird entweder in Glaskugeln oder in einem gläsernen Hahnrohre ausgewogen. Die ersteren sind sehr dünne Kugeln von etwa 2 cm Durchmesser, beiderseits in einem Capillarrohre endend (Fig. 394). Die verflüssigte Säure (2 bis 3 g) wird ohne Gefahr für den Arbeiter mittelst einer Flasche eingesogen, durch deren Kautschukstopfen ein dicht schließender, an seinem freien Ende mit einem Kautschukschlauche verbundener Glashahn geht. Man saugt an dem Schlauche, schließt den Hahn, streift den Schlauch über eines der capillaren Enden der Wägekugel, und zieht durch Oeffnung des Hahnes eine genügende Menge Säure in die Kugel ein. Dann reinigt man die Kugel und schmilzt das eine der capillaren Enden vor der Lampe zu; das andere kann man ohne Gefahr eines Verlustes von SO_3 oder Anziehen von Feuchtigkeit während des Wägens offen lassen. Die Wägung geschieht zweckmäßig auf einem kleinen Platintiegel mit zwei Ausschnitten, auf denen die Enden der Kugel aufruhen. Sollte letztere durch einen Zufall zerbrechen, so fließt die Säure in den Tiegel, nicht auf die Wage. Nun wird die Kugel mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyerkolben gesteckt, in dessen Hals sie genau passen sollte, wie es Fig. 394 zeigt; der Kolben enthält so viel Wasser, daß das Capillarrohr ziemlich tief hineintaucht und kein Verlust an SO_3 beim Vermischen der Säure mit Wasser entstehen kann. Jetzt bricht man die andere Spitze ab, läßt die Säure ausfließen, spritzt einige Tropfen Wasser in die obere Capillare und spült schließlich das ganze Kugelrohr durch mehrmaliges Ansaugen von Wasser

aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm verdünnt und für jede Probe 50 ccm herausgenommen. Die Titrirung erfolgt mit Fünftel-Normalnatron (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Lackmus oder Methylorange als Indicator. Der so ermittelte Säuregehalt wird um die der SO_2 entsprechende Zahl vermindert, welche man durch Titriren eines anderen Musters mit Jodlösung ermittelt.

Dieser von Clar und Gaier zuerst vorgeschlagenen Kugelröhre ist die von Cl. Winkler angegebene Glashahnpipette vorzuziehen, wie sie Fig. 395 zeigt. Der Hahn muß ohne Einfetten dicht schließen, und das darunter befindliche Rohr muß allmälig conisch zulaufen. Man füllt es durch Saugen in der oben angegebenen Art mit etwa 0,5 g rauchender Säure, aber nicht mehr, um die Titrirung direct, ohne Herauspipettiren eines aliquoten Theiles, vornehmen zu können. So wie die passende Menge Säure eingetreten ist, schließt man den Hahn, reinigt das Rohr von außen mit Filtrirpapier und kann es sofort wägen, ohne eine Aenderung des Gewichtes auf der Wage besorgen zu müssen. Es ist indessen doch vorzuziehen, eine Pipette von der in Fig. 396 gezeichneten Art anzuwenden, welche in ein äußeres Glasgehäuse eingeschliffen ist, das natürlich mit dem leeren Rohre zusammen tarirt wird. Nach dem Wägen stellt man die Pipette mit der Mündung nach abwärts in Wasser, oder im Falle der allerstärksten Oleumarten in eine Schicht von krystallisirtem, grob gepulvertem Glaubersalz, worauf man ihren Inhalt langsam auslaufen läßt. Dann spritzt man einen Tropfen Wasser von oben in das Rohr, läßt einen Augenblick stehen und spült gründlich mit Wasser nach. Das einmal behufs des Einsaugens geschmolzene Anhydrid bleibt lange genug flüssig, um das Wägen und Auslaufen ohne Wiedererwärmung zu gestatten.

Fig. 395.



Fig. 396.



Weitaus am bequemsten für die Abwägung von rauchender Schwefelsäure (wie auch von anderen rauchenden Säuren oder sonstigen, Dämpfe entwickelnden Substanzen) ist die in einer Abhandlung von Lunge und Rey (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 165) beschriebene „Kugelhahnpipette“, Fig. 396, bei welcher sowohl die Füllung, wie auch die Abwägung und Entleerung ohne jeden Verlust an Dämpfen ausgeführt und zugleich jede besondere Saugvorrichtung erspart wird. Ueber dem Hahne *a* befindet sich eine Kugel *b* von etwa 2 cm Durchmesser und darüber ein zweiter Hahn *c*. Der untere Theil der Pipette ist in eine unten geschlossene Glasröhre *d* eingeschliffen. In dem conisch eingeschliffenen Theile der Pipette befindet sich eine zur Hälfte hinabreichende

Rinne *e*, deren andere Hälfte *f* sich in dem Schliffe des äußeren Rohres befindet. Je nach Drehen der Pipette kann man dadurch einen Canal von außen nach innen in die Röhre *d* herstellen, oder aber diesen verschließen. Zum Gebrauche der Pipette schließt man den unteren Hahn *a*, saugt oben mit dem Munde und schließt während dessen den Hahn *c*, so daß in der Kugel *b* eine Luftverdünnung eintritt. Wenn man nun die Spitze der Pipette in die Säure eintaucht und den Hahn *a* öffnet, so steigt die Säure auf; man schließt aber den Hahn wieder, ehe die Säure bis an ihn gelangt ist, oder überhaupt, wenn man abschätzungsweise genug hat. Nun reinigt man die Pipette außen, steckt sie in das Glasrohr *d* und wägt. Hierauf stellt man bei Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak u. dergl. so ein, daß die Rinnen *e* und *f* zusammenfallen, spritzt von oben unter Oeffnung des Hahnes *c* Wasser in die Kugel *b*, und läßt dieses durch *a* in die Pipette, und die gesammte verdünnte Säure in das äußere Rohr laufen, welches man dann in ein Becherglas entleert. Hierbei kann die Luft aus *d* vermittelst *e* und *f* nach außen entweichen, wenn die Säure nach *d* gelangen soll. Bei rauchender Schwefelsäure ist es vorzuziehen, die Pipette aus dem Rohre *d* herauszunehmen, letzteres in das zum Titriren bestimmte Becherglas auszuspülen, den Inhalt der Pipette durch Oeffnen von *a* unter Wasser (bezw. in gepulvertem Glaubersalz, wie oben beschrieben) möglichst zu entleeren, dann, eventuell nach vorherigem Schließen von *a*, durch *c* Wasser einzuspritzen und durch dieses die Pipette in dasselbe Glas auszuwaschen.

Bei dieser Vorrichtung erspart man jede mehr oder weniger umständliche Vorrichtung zur Ansaugung von rauchenden Säuren. Die in der kleinen Glaskugel durch vorheriges Ansaugen mit dem Munde entstandene Luftverdünnung ist vollkommen genügend. Man verliert auch keine Dämpfe aus der Säure, wie dies bei Anwendung anderer Saugvorrichtungen unvermeidlich ist; die Dämpfe bleiben eben in der Kugel und werden später mit herausgewaschen. Auch die wenigstens bei den höchsten Concentrationen aus der Spitze der Pipette in das Rohr *d* entweichenden Dämpfe gehen nicht verloren.

Neuerdings zieht man es vor, statt die stark rauchende Säure (70 proc. Oleum und darüber) unter Glaubersalz auslaufen zu lassen (was den Umschlag mit Methylorange weniger scharf macht), lieber wie folgt zu verfahren. Man wägt die Säure in Glaskügelchen (S. 794) ab, schmilzt diese an beiden Enden zu, bringt das Kügelchen in eine ziemlich viel Wasser enthaltende Flasche, verschließt diese mit einem dicht schließenden Glasstopfen, zertrümmert das Kügelchen durch Schütteln der Flasche, läßt etwas stehen und titrirt.

Das Probenziehen von festem Schwefelsäureanhydrid, wie es in Eisenflaschen in den Handel kommt, ist keine leichte Aufgabe. Es ist zu fest und zäh, um ein Muster mittelst eines Hohlbohres entnehmen zu können; ebenso wenig kann man abwarten, bis es für den Gebrauch in einer Heizkammer u. dergl. verflüssigt worden ist, da die dicken Dampfwolken dann keine Probenahme zulassen. Man hilft sich, indem man einige Stücke in einer Flasche mit Glasstopfen abwägt und mit so viel genau analysirtem Monohydrat mischt, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum von etwa 70 Proc. SO_3 entsteht. Die Lösung wird durch Erwärmen auf 30 bis 40° bei lose aufgesetztem Stopfen befördert. Alsdann entnimmt man mittelst der eben beschriebenen Kugelhahn-

pipette ein Muster und analysirt dies wie oben, selbstredend unter genauer Berücksichtigung des in dem „Monohydrat" noch enthaltenen Wassers.

Setlik (Chem. Zeitg. 1889, S. 1670) schlägt statt der Titrirung mit Natronlauge folgende Methode für rauchende Schwefelsäure vor. Man wägt 50 bis 100 g in einem langhalsigen Kolben ab und läßt sehr langsam Wasser aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette einfließen, bis das Rauchen aufgehört hat. Während der Arbeit muß der Kolben gut abgekühlt werden. Um den Endpunkt zu erkennen, muß man gegen das Ende hin den Kolben nach Zusatz jedes Tropfens umschwenken, bis die Dämpfe von der Säure vollständig absorbirt worden sind. Wenn an der Oberfläche gar keine Dämpfe mehr entstehen und ein in die Mitte der Säure fallender Tropfen Wasser sich ruhig auflöst, ist das Ende erreicht. Säure mit mehr als 35 Proc. SO_3 muß vorher mit Monohydrat verdünnt werden. Setlik behauptet, daß diese Methode viel schneller zum Ziele führend und ebenso genau wie die alkalimetrische sei, aber die von ihm selbst gegebenen analytischen Belege, bei denen Abweichungen bis zu 0,9 Proc. SO_3 vorkommen, sprechen gar nicht dafür; wir können seine Methode nur für den inneren Fabriksbetrieb, aber nicht für den Verkauf als genügend ansehen.

Die Resultate der Titrirung werden zuerst auf Procente von Gesammt-SO_3 (mit oder ohne Wasser) berechnet, wobei jedes Cubikcentimer Natronlauge 0,040 g SO_3 anzeigt; das Verhältniß zwischen freier SO_3 und dem vorhandenen H_2SO_4 kann dann aus folgender (von R. Gnehm berechneter) Tabelle (a. f. S.) entnommen werden. Man kann sich auch der allgemeinen Formel

$$SO_3 = S - 4{,}444\,(100 - S)$$

bedienen, in welcher SO_3 das freie Schwefeltrioxyd, und S den durch Titrirung gefundenen Gesammtgehalt an SO_3 bedeutet.

Dieselbe Tabelle kann für die oft vorzunehmende Operation der Mischung eines Oleums von bestimmtem Procentgehalt an SO_3 mit concentrirter Schwefelsäure behufs Darstellung einer Säure mit weniger freiem SO_3 dienen. Hierzu hat Gerster (Chem. Zeitg. 1887, S. 3) folgende Formel angegeben:

$$x = 100\,\frac{b - a}{a - c},$$

worin x diejenige Menge von Schwefelsäure bedeutet, welche man zu 100 Thln. des Oleums zuzusetzen hat; a ist das Gesammt-SO_3 in 100 Thln. der gewünschten Säure; b das Gesammt-SO_3 in 100 Thln. des zu verdünnenden Oleums; c das SO_3 in 100 Thln. der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure. Die Werthe für a und b werden der umstehenden Tabelle entnommen; c wird leicht berechnet, indem man den Procentgehalt an H_2SO_4 mit $^{80}/_{98}$ oder 0,816 multiplicirt. Ein Beispiel wird dies klarer machen. Gesetzt, es wäre auf Lager ein Oleum von 25,5 Proc. SO_3 und eine Schwefelsäure von 98,2 Proc. H_2SO_4, und es wird eine Säure von 19 Proc. SO_3 gebraucht. Wir setzen dann an:

$$a = 85{,}1;\quad b = 86{,}3;\quad c = 98{,}2 \times 0{,}816 = 80{,}1.$$

$$x = 100\,\frac{b - a}{a - c} = 100\,\frac{86{,}3 - 85{,}1}{85{,}1 - 80{,}1} = \frac{120}{5} = 24.$$

Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält Procente		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält Procente		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält Procente	
SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3
81,6326	100	0	87,8775	66	34	94,1224	32	68
81,8163	99	1	88,0612	65	35	94,3061	31	69
82,0000	98	2	88,2448	64	36	94,4897	30	70
82,1836	97	3	88,4285	63	37	94,6734	29	71
82,3674	96	4	88,6122	62	38	94,8571	28	72
82,5510	95	5	88,7959	61	39	95,0408	27	73
82,7346	94	6	88,9795	60	40	95,2244	26	74
82,9183	93	7	89,1632	59	41	95,4081	25	75
83,1020	92	8	89,3469	58	42	95,5918	24	76
83,2857	91	9	89,5306	57	43	95,7755	23	77
83,4693	90	10	89,7142	56	44	95,9591	22	78
83,6530	89	11	89,8979	55	45	96,1428	21	79
83,8367	88	12	90,0816	54	46	96,3265	20	80
84,0204	87	13	90,2653	53	47	96,5102	19	81
84,2040	86	14	90,4489	52	48	96,6938	18	82
84,3877	85	15	90,6326	51	49	96,8775	17	83
84,5714	84	16	90,8163	50	50	97,0612	16	84
84,7551	83	17	91,0000	49	51	97,2448	15	85
84,9387	82	18	91,1836	48	52	97,4285	14	86
85,1224	81	19	91,3673	47	53	97,6122	13	87
85,3061	80	20	91,5510	46	54	97,7959	12	88
85,4897	79	21	91,7346	45	55	97,9795	11	89
85,6734	78	22	91,9183	44	56	98,1632	10	90
85,8571	77	23	92,1020	43	57	98,3469	9	91
86,0408	76	24	92,2857	42	58	98,5306	8	92
86,2244	75	25	92,4093	41	59	98,7142	7	93
86,4081	74	26	92,6530	40	60	98,8979	6	94
86,5918	73	27	92,8367	39	61	99,0816	5	95
86,7755	72	28	93,0204	38	62	99,2653	4	96
86,9591	71	29	93,2040	37	63	99,4489	3	97
87,1428	70	30	93,3877	36	64	99,6326	2	98
87,3265	69	31	93,5714	35	65	99,8163	1	99
87,5102	68	32	93,7551	34	66	100	0	100
87,6938	67	33	93,9387	33	67			

Das heißt: Wenn ich 100 Thle. Oleum von 25,5 Proc. SO_3 mit 24 Thln. einer Schwefelsäure von 98,2 Proc. H_2SO_4 mische, so erhalte ich ein Oleum von 19 Proc. SO_3. [In Wirklichkeit ist der Gehalt der Mischung ein wenig unter dem berechneten, da ein geringer Verlust bei der Operation doch nicht vermieden werden kann.]

Rauchende Schwefelsäure wird stets nach ihrem Gehalte an unverbundenem (freiem) Schwefelsäureanhydrid verkauft, wobei man keine Rücksicht auf die Pyro-

schwefelsäure nimmt, die man als $SO_3 + H_2SO_4$ ansieht. Mithin bedeutet „30procentiges Oleum" ein Gemisch von 30 Gewichtstheilen SO_3 mit 70 Gewichtstheilen H_2SO_4. Der Preis der SO_3 ist in schwächerem Oleum verhältnißmäßig höher als in stärkerem, da bei seiner Darstellung die fünf oder mehr Procent Wasser, welche in der Handelssäure von 66° B. (84° D.) enthalten sind, mit SO_3 gesättigt werden müssen, wobei jeder Gewichtstheil Wasser zur Bildung von H_2SO_4 : 4,444 Gewichtstheile SO_3 beansprucht. Es ist daher entschieden vortheilhaft, starkes Oleum mit der stärksten concentrirten Schwefelsäure, oder noch weit besser mit Schwefelsäuremonohydrat zu verdünnen.

C. Winkler giebt die folgende Tabelle über die specifischen Gewichte von rauchenden Schwefelsäuren bei 20°, bei der man jedoch bemerken muß, daß er nur mit Handelssäure arbeitete, und daß daher alle von ihm gefundenen Volumgewichte merklich höher als die der reinen Säuren sind; deshalb ist es auch nicht zu verwundern, daß die von Messel bei anderer Handelssäure gefundenen Werthe (siehe unten) mit Winkler's Tabelle nicht ganz stimmen.

a. Volumgewicht bei 20°	b. Gehalt an Gesammt-SO_3	b. Gehalt an H_2O	c. Gehalt an SO_3	c. Gehalt an Schwefelsäure von 66° B. (84° D.)	d. Gehalt an Abdestillirbarem Anhydrid (SO_3)	d. Gehalt an H_2SO_4
1,860	81,84	18,16	26,45	73,55	1,54	98,46
1,865	82,12	17,88	27,57	72,43	2,66	97,34
1,870	82,41	17,59	28,76	71,24	4,28	95,76
1,875	82,63	17,37	29,95	70,05	5,44	94,56
1,880	82,81	17,19	30,38	69,62	6,42	93,58
1,885	82,97	17,03	31,03	68,97	7,29	92,71
1,890	83,13	16,87	31,67	68,23	8,16	91,84
1,895	83,43	16,66	32,52	67,48	9,34	90,66
1,900	83,48	16,52	33,09	66,91	10,07	89,93
1,905	83,57	16,43	33,46	66,54	10,56	89,44
1,910	83,73	16,27	34,10	65,91	11,43	88,57
1,915	84,08	15,92	35,52	64,48	13,33	86,67
1,920	84,56	15,44	37,27	62,73	15,95	84,05
1,925	85,06	14,94	39,49	60,51	18,67	81,33
1,930	85,57	14,43	41,56	58,44	21,34	78,66
1,935	86,23	13,77	44,23	55,77	25,65	74,35
1,940	86,78	13,22	46,46	53,54	28,03	71,97
1,945	87,13	12,87	47,88	52,12	29,94	70,06
1,950	87,41	12,59	49,01	50,99	31,46	68,54
1,955	87,65	12,35	49,98	50,02	32,77	67,23
1,960	88,22	11,78	52,29	47,71	35,87	64,13
1,965	88,93	11,08	55,13	44,87	39,68	60,32
1,970	89,83	10,17	58,81	41,19	44,64	55,36

Messel (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 573) giebt folgende specifische Gewichte von rauchenden Schwefelsäuren des Handels, sowohl für 26,6°, der Bestimmungstemperatur, als auch umgerechnet auf 15,5°.

Beschaffenheit	Procente SO_3	Specifische Gewichte bei 26,6°	bei 15,5°
Flüssig	8,3	1,842	1,852
Flüssig	30,0	1,930	1,940
Krystallinische, salpeterähnliche Masse . .	40,0	1,956	1,970
Krystallinische, salpeterähnliche Masse . .	44,5	1,961	1,975
Krystallinische, salpeterähnliche Masse . .	46,2	1,963	1,977
—	59,4	1,980	1,994
Flüssig	60,8	1,992	2,006
Flüssig	65,0	1,992	2,006
Flüssig	69,4	2,002	2,016
Krystallinisch	72,8	1,984	1,988
Krystallinisch	80,0	1,959	1,973
Krystallinisch	82,0	1,953	1,967

Sechzehntes Capitel.

Anderweitige Methoden der Schwefelsäuredarstellung.

Alle übrigen, in großer Zahl aufgetauchten Methoden zur Darstellung von Schwefelsäure können nur mit wenigen Worten besprochen werden, da keine einzige derselben technischen Erfolg gehabt hat, oder solchen zu haben verspricht. Für die Einzelheiten muß auf die angezogenen Quellen verwiesen werden.

I. Oxydation der schwefligen Säure mit Beibehaltung der salpetrigen Säure, aber ohne Bleikammern.

Vorschläge zum Ersatze der Bleikammern durch Kammern aus Kautschuk, Guttapercha, Schiefer, „Zeiodelit“, Glas ꝛc. sind auf S. 306 erörtert worden.

MacDougal und Rawson (Engl. Pat. vom 21. November 1848) leiten SO_2 und Luft in einer Woulff'schen Flasche durch Salpetersäure, wobei Schwefelsäure und Untersalpetersäure entstehen; die letztere durchstreicht mit der

überschüssigen Luft noch mehrere mit Wasser gefüllte Gefäße, wobei die Salpetersäure sich regenerirt.

Hunt (Engl. Pat. vom 16. August 1853; auszüglich Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 50) leitet ein Gemisch von SO_2 und Luft durch einen mit Koks oder Kieselsteinen gefüllten Thurm, in welchem Nitrose fortwährend niedertröpfelt. Dieses Princip war schon von Gay-Lussac vorgeschlagen worden, und wird im Gloverthurme ausgeführt, soweit es praktikabel ist, d. h. mit Benutzung der entweichenden Gase in Bleikammern.

Persoz (Technologiste 17, 461; Dingl. polyt. Journ. 139, 427; Wagner's Jahresber. f. 1856, S. 54) führt SO_2 durch mit 4 bis 6 Vol. Wasser verdünnte und auf 100° erhitzte Salpetersäure, oder durch eine Mischung von Salpetersäure oder einem Nitrat mit Salzsäure, in einem verhältnißmäßig kleinen Gefäße von Glas oder Steinzeug, mit Vermehrung des Contactes durch ein Rührwerk. Die durch die Reduction der Salpetersäure erzeugten Gase steigen in den Condensationsthürmen auf, wo sie durch einen aufsteigenden Strom von Luft und einen herabfallenden Wasserstrahl zu Salpetersäure regenerirt werden. Die schweflige Säure dürfte sogar mit Kohlensäure, Stickstoff und anderen Gasen verdünnt sein. In der Praxis soll dieses Verfahren hauptsächlich (?) an der Unmöglichkeit gescheitert sein, passende Gefäße zu construiren, welche den Säuren widerstehen können.

Verstraet's Röhrenapparat ist (Wagner's Jahresber. f. 1865, S. 226) schon früher besprochen worden (S. 345). Der Jurybericht von 1851 behauptete, daß ähnliche Steinzeuggefäße, construirt von Fouché-Lepelletier, in der Fabrik zu Javel bei Paris fungirten, und daselbst ein Drittel der Jahresproduction von 3600 Tonnen Schwefelsäure darin gemacht würde, bei einem Drittel des Cubikinhaltes, und einem Achtel der Anlagekosten von Bleikammern. Diese Behauptung ist von Hofmann in seinem Report by the Juries 1862, p. 8 durch Originalcorrespondenzen als völlig irrig erwiesen worden.

Lardani's Apparat (Wagner's Jahresber. f. 1868, S. 169) ist ebenfalls schon früher beschrieben worden (S. 345); er enthält kein wesentlich neues Princip.

Kuhlmann (Engl. Pat. vom 11. December 1850) hatte schon früher vorgeschlagen, eine Mischung von H_2S (aus Sodarückstand) und Luft durch Salpetersäure zu treiben, wodurch fast aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt werden sollte.

Petrie (Engl. Pat. vom 11. August 1860; Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 154) wendet ein System von Steinzeugröhren, mit Kieseln gefüllt, an, durch welche ein Strom von Salpetersäure sich von der einen Seite, und ein solcher von SO_2 und Luft von der anderen bewegt, wobei die Quantitäten der Materialien und die Construction des Apparates so eingerichtet sind, um Verlust an Salpetersäure zu vermeiden.

Finch, W. J. und S. Willoughby (Engl. Pat. Nr. 3086, 1884) pumpen ein Gemisch von Pyritröstgasen, nitrosen Gasen und Wasserdampf in einen Thurm, wo sie einem gewissen Drucke ausgesetzt werden, um ihre Vereinigung zu befördern. Die entweichenden Gase gehen weiter in andere Thürme und zuletzt durch einen Gay-Lussacthurm.

W. Burns (Engl. Pat. Nr. 14441, 1886) sucht ebenfalls die Vereinigung der Gase durch Druck, zugleich mit einer eigenthümlichen Art der Bewegung, zu befördern, wozu er einen sehr sinnreichen, aber kaum praktisch ausführbaren Apparat erdacht hat.

Hannay (Engl. Pat. Nr. 12247, 1886) läßt die schwefligen und salpetrigen Gase durch einen Condensationsthurm gehen, in welchem sie in viele Strahlen zertheilt und gut durchmischt werden, dadurch, daß sie durch Siebe gehen, welche durch einen fortwährenden Wasserstrom befeuchtet werden, wobei der Proceß so lange wiederholt wird, bis die sich bildende Lösung von Schwefelsäure hinreichende Stärke erreicht hat; wenn dies der Fall ist, wird sie abgezogen und eine frische Wassermenge in den Apparat eingelassen.

A. und L. Q. Brin (Engl. Pat. Nr. 12070, 1886) verbrennen Pyrit mit reinem Sauerstoff und verwandeln das Gemisch von SO_2 und O durch salpetrige Gase in Schwefelsäure. Ich selbst nahm im Jahre 1888 ein Patent für einen besonderen Apparat zu diesem Zwecke, aber nur zur Deckung gegen etwaige andere Patentnachsucher, da der Hauptzweck meiner Erfindung die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid war, für welche damals die Verwendung von reinem Sauerstoff noch lohnend erscheinen konnte (vergl. S. 790).

Durand, Huguenin u. Co. (Franz. Pat. Nr. 205589 von 1890) lassen ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft durch Behälter streichen, welche mit Lösungen von Salpetersäure oder Salpetrigsäure gefüllt sind und mit Condensationsthürmen abwechseln. Die Flüssigkeiten fließen in methodischer Art den Gasen entgegen, so daß man zuletzt concentrirte, von salpetrigen Producten freie Schwefelsäure erhält. Die Gasmischung wird durch Einpressen eines Luftstromes in die Schwefel- oder Pyritöfen erzeugt, wodurch man auch den zur Ueberwindung der Flüssigkeitssäulen nöthigen Druck erhält. Ganz ähnlich lautet das Patent von Barbier (Franz. Pat. Nr. 217844).

[Wie man sieht, stimmen die meisten dieser Erfindungen vollkommen mit einander überein und kann heute gewiß nichts principiell Neues mehr in dieser Richtung patentirt werden, höchstens Apparate von meist auch sehr zweifelhafter Neuheit.]

II. Methoden mit Umgehung der Salpetersäure.

Gossage (Patent vom 6. October 1857; Wagner's Jahresber. f. 1858, S. 95) verbrennt Schwefelwasserstoff aus Sodarückstand, kühlt die Verbrennungsproducte ab, läßt sie in einem mit Wasser gespeisten Koksthurme aufsteigen, läßt die dadurch erhaltene Lösung von SO_2 in einem anderen mit heißer Luft gespeisten Koksthurme herabrinnen, wobei die SO_2 zum Theil schon in SO_4H_2 übergeht, und führt die übrige SO_2 in eine Bleikammer, wo sie wie gewöhnlich vollständig oxydirt wird. Nach Gossage's eigenem Geständnisse an Hofmann (Report by the Juries, 1862, p. 9) ist das Verfahren nicht praktisch.

Petrie's Patent vom 1. November 1852 (Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 52) beruht darauf, eine auf 300° erhitzte Mischung von SO_2 und Luft in

Röhren aus Thon oder emaillirtem Eisen mit einer Füllung von Kieseln oder fein vertheiltem Platin einem Wasserregen begegnen zu lassen.

Die Beobachtungen von Döbereiner, Phillips und Magnus, Blondeau etc. über Bildung von Schwefelsäure durch „Contactwirkung“ sind schon früher (S. 781) erwähnt worden; ebenso diejenigen von Wöhler und Mahla (Ann. Chem. Pharm. 81, 255) wonach eine Mischung von SO_2 und O nicht nur durch Platinschwamm, sondern auch durch Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd schon bei niedriger Rothgluth in Schwefelsäure (-anhydrid) verwandelt wird; sie sprachen auch die Hoffnung aus, daß sich diese Reaction in der Praxis werde verwirklichen lassen. Eine große Menge von Vorschlägen und Versuchen sind in ähnlicher Richtung gemacht worden, welche zum Theil im vorhergehenden Capitel erwähnt wurden. Dahin gehören zum Theil schon die Vorschläge von Gossage und Petrie (s. o.), dann diejenigen von Schmersahl und Bouck (Patent vom 24. Januar 1855; Wagner's Jahresber. f. 1856, S. 58) und von Schneider (Dingl. polyt. Journ. 106, 395; 107, 362; 109, 354). Sämmtliche Vorschläge dieser Art sind ebenso unfruchtbar geblieben, als die übrigen in diesem Capitel aufgezählten neuen Methoden, insofern sie darauf ausgehen, dem Bleikammerprocesse eine andere Darstellungsweise zu substituiren; damit ist nicht zu verwechseln, daß es seit C. A. Winkler gelungen ist, durch Benutzung der „Contact“-Reaction fabrikmäßig zum Schwefelsäureanhydrid zu gelangen, da man dabei entweder von schon früher durch den Bleikammerproceß dargestellter englischer Schwefelsäure ausgeht, oder aber nur mit viel höheren Kosten als für gewöhnliche Schwefelsäure arbeiten kann.

Hähner (Patent vom 28. März 1854; Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 49) wendet Chlor bei Gegenwart von Wasserdämpfen zur Oxydation der SO_2 an. Dasselbe Verfahren ließ sich Macfarlane patentiren (Wagner's Jahresber. f. 1864, S. 153).

Houzé (Monit. Industr. 7, 65) will SO_2, Luft und Wasserdampf in Steinzeuggefäßen etwas unterhalb der Rothgluth zusammenbringen. Eben solche Gefäße sollen es gestatten, die Säure durch heiße Luft oder überhitzten Dampf ohne Stoßen zu destilliren.

Deacon zeigte 1871 (Chem. Trade Journal 1889, 5, 193), daß eine Lösung von Schwefeldioxyd und atmosphärischer Luft in Gegenwart einer Lösung von Kupfersulfat in Schwefelsäure verwandelt wird; aber diese Beobachtung scheint sehr wenig bekannt geworden zu sein. Später wurde sie ganz unabhängig von Rößler gemacht und im Besonderen zur Beseitigung sauren Hüttenrauches verwendet, wie es im vierten Capitel, S. 260, beschrieben worden ist. Diese Erfindung ist zur Fabrikation von Schwefelsäure kaum verwendbar, wohl aber zu der von Kupfervitriol mittelst sonst verloren gehenden Schwefeldioxyds. Dasselbe Verfahren, weiter ausgedehnt auch auf Salze von Mangan, Eisen und Zinn, ist von Clark (für Daguin) im Jahre 1888 (Nr. 3669) für England patentirt worden.

III. Schwefelsäure aus Sulfaten.

Die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleies sind in der Glühhitze so gut wie ganz beständig; die sauren (primären) Sulfate der Alkalien gehen dabei zunächst in Pyrosulfate über ($2 NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$) und die letzteren spalten sich dann weiter in neutrale Sulfate und Schwefelsäureanhydrid. Dieses Verfahren kann jedoch aus naheliegenden Gründen nicht zur eigentlichen Schwefelsäurefabrikation, sondern nur zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure in Frage kommen, und ist davon bei dieser die Rede gewesen (vgl. Scheurer-Kestner, S. 789).

Auch die meisten anderen Sulfate eignen sich nicht zur Schwefelsäurefabrikation. Nur diejenigen, deren Metallradicale sehr schwach positive Eigenschaften haben, vor Allem die der Sesquioxyde, also wesentlich des Eisenoxydes und (in geringerem Grade) der Thonerde, sowie die sauren Sulfate anderer Radicale, entlassen die Schwefelsäure schon bei verhältnißmäßig niederer Temperatur und daher ganz oder größtentheils in unzersetztem Zustande; die übrigen Sulfate dagegen zersetzen sich erst bei viel höherer Temperatur, zerfallen dabei meist in Metalloxyd, schweflige Säure und Sauerstoff, und geben nur einen, meist kleinen Theil Schwefelsäure als solche oder als Anhydrid ab. Wäre es auch anders, so würde ihr hoher Preis eine Benutzung derselben für die Schwefelsäurefabrikation unmöglich machen; sie werden ja meistens erst mit Hilfe von fertiger Schwefelsäure dargestellt. Selbst das billigste, leichtest zersetzbare aller hier in Frage kommenden Sulfate, das Ferrisulfat (schwefelsaure Eisenoxyd) kann nur zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, und auch dazu nur unter besonders günstigen Umständen, verwendet werden, wie schon oben gezeigt worden ist.

Es bleiben also nur noch die in der Natur als solche schon vorkommenden und weit verbreiteten Sulfate des Baryts, Kalks und der Magnesia (Schwerspath, Gyps und Kieserit) übrig, von welchen auch der erstere bisher noch nie ernstlich herangezogen worden ist; dagegen ist dies mit dem Gyps und Kieserit vielfach der Fall gewesen.

Schwefelsäure aus Gyps.

Die enormen Mengen von Schwefelsäure, die im Gyps in der Natur vorkommen und darin fast ganz werthlos sind, haben viele Vorschläge zu ihrer technischen Verwerthung angeregt, welche jedoch nie von irgend welchem Erfolge begleitet waren. Am wenigsten dürfte heutzutage Aussicht hierauf sein, wo so große Schätze von reichen kupferhaltigen und anderen Pyriten aufgeschlossen worden sind, daß zunächst mit diesen an Billigkeit kein anderes Material concurriren kann.

1. Entwickelung von schwefliger Säure aus Gyps.

Tilghman (Engl. Pat. vom 1. Februar 1847) leitet Wasserdampf über glühenden Gyps; es soll CaO zurückbleiben und SO_2, O und etwas SO_3 entweichen.

Für ein hiermit identisches Verfahren hat Polony im Jahre 1887 ein österreichisches Patent erhalten (Zeitschr. f. angew. Ch. 1888, S. 57).

Cary-Mantrand (Barreswil und Girard, Dict. de Chim. industrielle 1, 37; Knapp S. 362) setzt rothglühenden Gyps einem Strome trockener HCl aus (woher nehmen!); es entsteht $CaCl_2$, und SO_2, O und SO_2 entweichen.

C. Siemens (Dingl. polyt. Journ. **169**, 207; Wagner's Jahresber. f. 1863, S. 208) zersetzt ein geschmolzenes Gemenge von Gyps und Kochsalz durch Wasserdampf. Es bleibt basisches Schwefelcalcium nebst geringen Mengen von Na_2S, Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$; als Gas entwickeln sich SO_2, HCl und H_2S; um letzteren zu entfernen, wird in die geschmolzene Masse zugleich CO_2 und Wasserdampf eingeleitet. Dieses Verfahren wird von H. L. Buff (Wagner's Jahresber. f. 1864, S. 170) in höchst abfälliger Weise kritisirt und gezeigt, daß die beobachtete Zersetzung eigentlich durch das glühende Eisen des Apparates hervorgerufen worden ist.

Kuenzi (Wagner's Jahresber. f. 1858, S. 95) schmilzt Gyps mit Quarz, Thon, Sand &c. zu einer leichtflüssigen Schlacke, wobei SO_2 und O entweichen.

Frémy machte später denselben Vorschlag; ebenso Archereau (ebend. 1865, S. 271), wobei der letztere auch noch den Sauerstoff benutzen wollte.

O. Schott (Dingl. polyt. Journ. **221**, 442) glüht Natriumsulfat, Gyps und Kohle, um dabei als Rückstand eine Fritte für Glasfabrikation zu erhalten; die SO_2 mit den übrigen Gasen soll in einer Bleikammer in Schwefelsäure umgewandelt werden.

Martin (Bull. Soc Chim. **21**, 47; Wagner's Jahresber. f. 1874, 273) will künstliches Schwefelmetall durch Schmelzen von 1700 Gyps, 1000 Eisenoxyd und 500 Kohle in einem Hochofen darstellen, und dieses statt natürlicher Sulfurete abrösten. Er wird dabei aber im besten Falle nur Monosulfuret erhalten, und zwar zu einem viel höheren Preise als der beste Pyrit.

Scheurer-Kestner (vgl. oben S. 789) behauptet, daß Calcium- oder Magnesiumsulfat beim Glühen mit Eisenoxyd am besten mit Zusatz von Flußspath, Schwefelsäureanhydrid abgeben.

Cummings (Amerik. Pat. Nr. 342785; Engl. Pat. von Lake, Nr. 7355, 1886) calcinirt ein Gemisch von Gyps und Thon in einem Schachtofen; hierbei entsteht ein hydraulischer Cement, während SO_3, SO_2 und O ausgetrieben und in gewöhnlicher Weise in Schwefelsäure umgewandelt werden sollen (was bei so verdünnten Gasen eben nicht gut angeht).

2. Schwefelwasserstoff aus Gyps.

Cary-Mantrand (a. a. O.) zersetzt Gyps mit Kohle gemengt in der Glühhitze durch HCl-Gas, wobei sich $CaCl_2$, CO, H_2S und S bilden.

Köhsel (Wagner's Jahresber. f. 1856, S. 57) zersetzt mit Kohle reducirten Gyps, also CaS, durch CO_2, verbrennt den entwickelten H_2S zu SO_2 und führt die letztere in Bleikammern.

Derselbe Vorschlag ist auch später noch mehrfach gemacht worden, in Verbindung mit besonderen Erfindungen zur Verwerthung des Schwefelwasserstoffs, von welchen nur diejenige von Chance (S. 61) erfolgreich gewesen ist. Bei den gegenwärtigen Schwefelkiespreisen ist aber auch die Anwendung des Chance-Verfahrens auf Gyps ganz aussichtslos.

3. Schwefelsäure direct aus Gyps.

v. Seckendorff zersetzt Gyps mit Chlorblei bei 75° zu $CaCl_2$ und $PbSO_4$. Ein Gemenge dieses letzteren Salzes (5 Molekel) mit Salzsäure von 21° (4 Molekel) setzt sich bei 75° fast vollständig um in Chlorblei, das zu einer neuen Operation verwendet wird, und Schwefelsäure, welche man abgießt und concentrirt, mit Verdichtung der übergehenden Salzsäure. (Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 54.)

Shanks hat dieses Verfahren für Seckendorff am 9. October 1854 in England patentirt (in Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 54 irrthümlich für ein besonderes Verfahren genommen).

Margueritte zersetzt Bleiphosphat mit Salzsäure; dabei entsteht $PbCl_2$ und Phosphorsäure, welche, mit Gyps geglüht, sich in Calciumphosphat und Schwefelsäureanhydrid umsetzt. Das Calciumphosphat und das Chlorblei zusammen gekocht regeneriren Bleiphosphat, neben $CaCl_2$, welches werthlos ist, wodurch die Salzsäure immer verloren geht. (Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 58; Engl. Pat. vom 22. December 1854.)

Bandiner (Wagner's Jahresber. f. 1858, S. 102), Fleck (Fabr. chem. Prod. aus thier. Abfällen, S. 131), Reinsch (Wagner's Jahresber. f. 1870, S. 167) und andere Autoren erwähnen die Verwerthung der Gypsschwefelsäure durch Behandlung von Ammoniumcarbonatlösung, wodurch Ammoniumsulfat entsteht. Dieser Proceß ist in Frankreich schon lange in Anwendung, wirkt aber nur unvollkommen.

IV. Schwefelsäure durch chlorirende Röstung von Pyriten.

Kenyon und Swindells (Engl. Pat. vom 21. Mai 1872) wollen Chlornatrium oder Chlorkalium mit Pyrit oder Kupferkies rösten, und die Röstgase in hohen Thürmen mit Salpetersäure oder Chromsäure (!) behandeln, um die schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, und zugleich das Chlor ab-

zuscheiden. Wagner (Jahresber. f. 1874, S. 272) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß bei diesem Processe ja die Schwefelsäure als Alkalisulfat im Rückstande bleiben wird.

V. Schwefelsäure durch Elektricität.

Reynoso ließ sich 1875 ein Patent darauf geben (Dingl. polyt. Journ. **219**, 472), durch ein comprimirtes, auf sehr niedriger Temperatur gehaltenes Gemisch von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft elektrische Funken durchschlagen zu lassen. Die Bildung von SO_3 aus einem Gemenge von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O durch Elektricität ist von H. Buff und A. W. Hofmann (Ann. Pharm. **113**, 129) im Jahre 1860 zuerst beobachtet worden; Deville (Bull. Soc. Chim. [2] 3, 366; Liebig's Jahresber. 1865, S. 59) hat beobachtet, daß man bei Gegenwart von Vitriolöl, welche die SO_3 absorbirt, das ganze Gasgemenge auf diese Weise zu SO_3 vereinigen kann.

Siebzehntes Capitel.

Anwendungen der Schwefelsäure und Statistik.

Die hauptsächlichsten Anwendungen der Schwefelsäure sind folgende:

I. Im mehr oder weniger verdünnten Zustande (60° B. = 71° D. und darunter). Vor Allem zur Darstellung von Glaubersalz (Natriumsulfat) und Salzsäure, und dadurch mittelbar von Soda, Chlorkalk, Seife, Glas und unzähligen anderen Producten. Ferner von Superphosphat und anderen künstlichen Düngemitteln. Diese beiden Anwendungen dürften wohl wenigstens $^9/_{10}$ aller producirten Schwefelsäure consumiren. Weitere Anwendungen sind: zur Darstellung der schwefligen Säure, Salpetersäure, Stearinsäure, Phosphorsäure, Flußsäure, Borsäure, Kohlensäure, Chromsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure; des Phosphors, Jods, Broms; der Sulfate von Kalium, Ammoniak, Baryt (Blanc fixe), Kalk (als „Pearl Hardening"), namentlich auch zur Abscheidung von Baryt oder Kalk als Sulfate bei chemischen Processen; der Sulfate von Magnesium, Thonerde, Eisen, Zink, Kupfer, Quecksilber (als Durchgangsstadium für Calomel und Sublimat); in der Metallurgie des Kupfers, Kobalts, Nickels, Platins, Silbers; zur Reinigung (Beize) der Eisenbleche für Verzinnung und Verzinkung derselben, zu der des Kupfers, Silbers &c. Zur Fabrikation des Kaliumbichromats, zur Betreibung galvanischer Elemente,

also in der Telegraphie, zu der galvanischen Vergoldung, Versilberung ꝛc.; zur Fabrikation des gewöhnlichen Aethers und der künstlichen Aetherarten; zur Fabrikation des Garancins; zur Darstellung und Reinigung vieler organischer Farbstoffe, namentlich des oxydirenden Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure; zur Darstellung von Pergamentpapier; zur Reinigung mancher Mineralöle; zuweilen zu derjenigen des Leuchtgases; zur Fabrikation des Stärkesyrups und Stärkezuckers; zur Saccharification des Getreides; zur Neutralisation der alkalischen Reaction von zur Gährung bestimmten Flüssigkeiten (Melasse, Preßhefenfabrikation); von Kohlensäure für moussirende Getränke; zur Vorbereitung des Talges zum Ausschmelzen; zur Gewinnung von fetten Säuren aus Seifenwässern; zur Zerstörung der Pflanzenfasern in gemischten Lumpen; zum Entkletten (Carbonisiren) der Wolle; ganz allgemein in der Färberei, dem Zeugdruck, der Gerberei; als chemisches Reagens in unzähligen Fällen; in der Medicin gegen Bleivergiftungen und in vielen anderen Fällen.

II. Im concentrirten Zustande (gewöhnliche Säure von 66° B. = 84° D.) zur Darstellung der fetten Säuren durch Destillation, zur Reinigung des Rüböles; zur Fabrikation von Pikrinsäure, Nitrobenzol und anderer Nitrokörper und Salpetersäureester; zur Reinigung des Benzols, des Petroleums, Paraffinöles und anderer Mineralöle; zum Austrocknen der Luft, namentlich für Laboratoriumszwecke; aber auch zum Trocknen von Chlorgas in Deacon's Proceß (hierzu kann man auch Säure von 60° B. verwenden); im Allgemeinen als wasserentziehendes Mittel; zur Erzeugung von Kälte durch Verdampfung von Wasser im luftverdünnten Raume.

III. In möglichst concentrirtem Zustande (als Säure von 96 bis 98 Proc. H_2SO_4 und Monohydrat) zur Affinirung des Goldes und Silbers, Entsilberung des Kupfers ꝛc.; zur Fabrikation von Sulfosäuren organischer Körper, zum Auflösen des Indigos; zur Darstellung vieler Nitrokörper und Salpetersäureester; namentlich wird sie für die Fabrikation von Nitroglycerin und Nitrocellulose (Schießwolle) stets so stark als möglich verlangt.

IV. Als rauchendes Vitriolöl. Zur Fabrikation vieler organischer Sulfosäuren; in der Fabrikation künstlicher Farbstoffe; zur Reinigung von Ozokerit; zur Darstellung von Stiefelwichse; zur Verstärkung von gewöhnlicher Schwefelsäure für die Fabrikation von Pyroxylin u. s. w.

Statistisches.

Nach der amtlichen Statistik betrug die Schwefelsäureproduction in Deutschland im Jahre

1879	135106 Tons
1882	286953 „
1885	343294 „
1886	325722 „
1887	347529 „
1888	399938 „
1890	460081 „

Diese Zahlen besitzen leider (wie so viele andere statistische Angaben) nur einen äußerst geringen Werth, da unter der gleichen Rubrik ganz verschiedene Sachen zusammengefaßt sind. Bis zum Jahre 1881 bedeuten die amtlichen Angaben nur die „metallurgische" Schwefelsäure, späterhin die gesammte producirte Schwefelsäure, einschließlich der in derselben Fabrik gleich weiter zur Darstellung von Sulfat, Superphosphat u. s. w. verwendeten. Bis 1886 wurde „englische Schwefelsäure", umgerechnet auf 60° B., und rauchende Schwefelsäure besonders aufgeführt; von 1887 an unterscheiden die Zahlen überhaupt nicht zwischen 50grädiger, 60grädiger, 66grädiger und rauchender Säure! Sie geben also nicht einmal eine Vorstellung davon, ob die Erzeugung von Schwefelsäure überhaupt zugenommen oder abgenommen hat, während doch der gewöhnliche Leser, dem obige Erläuterungen nicht zur Hand sind, irrigerweise glauben muß, daß die „amtlichen" Zahlen etwas bedeuten, und daher geradezu irregeführt wird.

Die Einfuhr von Schwefelsäure nach Deutschland betrug im Jahre

1888	6711	Tons,	die Ausfuhr	15211	Tons
1891	7189	„	„ „	16625	„

Wirklich brauchbare Ermittelungen über die in Deutschland erzeugte Schwefelsäure kann ich nur für wenige Jahre auffinden. Für 1882 hat Hasenclever (Chem. Ind. 1884, S. 78) folgende Berechnung aufgestellt:

Herkunft des Erzes	Verbrauchtes Erz Tons	Säure von 60° B. erzeugt Tons	Entsprechend H_2SO_4 Tons
Deutschland	130892	183249	142934
Spanien	55000	90750	70785
Ungarn, Norwegen u. s. w. . . .	9000	13950	10881
Gemischte Erze zu Oker, Freiberg, Mansfeld	—	40200	31356
Zinkblende	—	30000	23400
		358149	279356

Im Jahre 1888 gab es in Deutschland 66 Werke, in denen Schwefelsäure ein Hauptproduct, und 13 Werke, in denen sie Nebenproduct war.

Für 1890 giebt Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 71) folgende Berechnung. Die Förderung von Schwefelkies in Deutschland betrug 124000 Tons; aus den einheimischen Erzen kann man auf 100 kg Pyrit nur etwa 145 kg Schwefelsäure von 60° B. rechnen. 8200 Tons Kies wurden ausgeführt und etwa 20000 Tons mögen in der Papierfabrikation für Sulfitcellulose verbraucht worden sein, so daß etwa 95800 Tons für Schwefelsäurefabrikation übrig bleiben. Dazu kamen 209000 Tons spanischer und portugiesischer Kies mit etwa 50 Proc. Schwefel, der etwa 172 Proc. Schwefelsäure von 60° B. giebt; ferner 75313 Tons Säure aus Zinkblende, 43689 Tons aus Kupferkiesen u. dergl. zu Oker, Mansfeld u. Freiberg, und 10000 Tons aus Gasschwefel, also:

	Schwefelsäure von 60° B.
Aus deutschem Kies 95800 Tons zu 145 Proc. .	138910 Tons
„ spanischem Kies 209000 Tons zu 172 Proc.	359480 „
„ Zinkblende	75313 „
„ Kupferkies u. dergl.	43689 „
„ Gasreinigungsmasse	10000 „
	627392 Tons
Oder umgerechnet auf Monohydrat . . .	490000 „

Oesterreich führt ungefähr ebenso viel Schwefelsäure ein wie aus, nämlich 4000 bis 5000 Tons (Näheres in Chem. Ind. 1889, S. 474).

Italien besaß im Jahre 1879 13 Schwefelsäurefabriken, meist von kleinem Umfange, mit einer Gesammtproduction von 7140 Tons 50 grädiger, 2210 Tons 60 grädiger und 3520 Tons 66 grädiger Säure (Alles nach Baumé), insgesammt 9483 Tons H_2SO_4. Seit jener Zeit hat sich die Schwefelsäureproduction in jenem Lande mindestens verdoppelt.

Frankreich producirte im Jahre 1867 90000 Tons, 1877 150000 Tons, 1889 234000 Tons Schwefelsäure. Die Ausfuhr betrug im Jahre 1889 13190 Tons, die Einfuhr 6758 Tons; 1890: Ausfuhr 5687 Tons, Einfuhr 3545 Tons; 1891: Ausfuhr 3116 Tons, Einfuhr 2948 Tons. Der Verbrauch an Schwefelsäure in Frankreich mit Berücksichtigung der Ein- und Ausfuhr war nach dem Rapport du Jury (Paris 1891), S. 42, im Jahre:

1878	146800 Tons	1884	168900 Tons
1879	135500 „	1885	162300 „
1880	142000 „	1886	180600 „
1881	166300 „	1887	213700 „
1882	171000 „	1888	210000 „ (ungefähr)
1883	163600 „		

Für England (mit Schottland und Irland) habe ich fast ausschließlich nach amtlichen Quellen, welche aber mit aller nöthigen Vorsicht benutzt wurden, eine Statistik der Production und des Verbrauches von Schwefelsäure auf folgender Grundlage aufgestellt (Chem. Ind. 1884, S. 213). Aus dem Betrage des eingeführten Pyrits kann man auf der Grundlage von 130 H_2SO_4 für je 100 Pyrit die Menge der fabricirten Säure berechnen. Die Menge des zu Sulfat verarbeiteten Kochsalzes, im Verhältniß von 7 Salz = 4 Pyrit oder 100 Salz = 75 H_2SO_4, giebt diejenige der zur Sulfatfabrikation verwendeten Säure. Der Rest kann als wesentlich für Düngerfabrikation verbraucht angesehen werden, indem man annimmt, daß fast alle für sonstige Zwecke verbrauchte Schwefelsäure aus sicilianischem Schwefel stammt. Alle Säure ist auf Monohydrat, H_2SO_4, berechnet und gelangte ich zu den Zahlen in nachfolgender Tabelle.

Diese nach allen mir damals zugänglichen Quellen gegebene Statistik ist doch vermuthlich in einem erheblichen Punkte unrichtig, nämlich der Menge der aus sicilianischem Schwefel gemachten Säure. In Folge der damals bestehenden Unmöglichkeit, die Menge des für Schwefelsäurefabrikation in England verbrauchten

Jahr	Säure aus Pyrit gemacht Tons	Zur Sulfatfabrikation verbraucht Tons	Pyritsäure, anderweitig verbraucht Tons	Säure aus sicilianischem Schwefel gemacht Tons	Gesammtsäure gemacht Tons
1878	747900	417406	330494	124271	872171
1879	716625	445265	271360	116884	833509
1880	771771	501612	270159	133653	905424
1881	736797	475724	261073	115599	852396
1882 . . .	806793	472151	334642	134742	941535
1883	815574	484252	331322	125064	940638

Rohschwefels zu erfahren, glaubte ich sämmtlichen in England eingeführten Rohschwefel als für den erwähnten Zweck verbraucht annehmen zu dürfen, da die Erzeugung von Schwefel aus Sodarückständen u. s. w. in England selbst wohl den Verbrauch für Zündholzfabrikation, Schießpulver u. s. w. decken könnte. Doch ist diese Annahme keinesfalls statthaft, wie man aus dem 25. Berichte der Sodainspection (für das Jahr 1888) ersieht, wo zum ersten Male (und zwar auf Anregung des Verfassers) die Menge des zur Schwefelsäurefabrikation verbrauchten Rohschwefels angegeben ist, und zwar 17975 Tons, was 51300 Tons H_2SO_4 entsprechen würde. Da nun gar nicht anzunehmen ist, daß erst 1879 bezw. 1883 die Menge der Rohschwefelsäure sich so stark vermindert habe, so werden wir jedenfalls den ungefähren Betrag von 70000 Tons von der vorletzten Spalte der obigen Tabellen abziehen, und auch die Zahlen der letzten Spalte (die Gesammterzeugung von Schwefelsäure) um denselben Betrag vermindern müssen.

Die in den Jahren 1884 bis 1889 nach England eingeführten Mengen von Schwefelkies finden sich oben in der Tabelle S. 30 angeführt.

Die Zahl der im Jahre 1889 in Großbritannien und Irland unter Inspection stehenden Schwefelsäurefabriken, einschließlich derjenigen, welche ihre Säure vollständig selbst weiter verarbeiteten, betrug 253.

In den Vereinigten Staaten bestanden (nach brieflicher Auskunft von Dr. Weibig) im Jahre 1891 114 Schwefelsäurefabriken mit einer jährlichen Gesammterzeugung von etwa 500000 Tons Säure (als concentrirte berechnet).

Nach dem Engineering and Mining Journal 1892, p. 74 verbrauchten die Vereinigten Staaten im Jahre 1891:

Rohschwefel	120000 Tons
Schwefelkies, im Lande gewonnen .	120000 „
„ eingeführt	130000 „

Dies würde allerdings eine erheblich größere als die oben angeführte Menge von Schwefelsäure bedeuten. Jedenfalls ist die Fabrikation derselben dort in sehr schneller Ausdehnung begriffen, namentlich auch in den früher so wenig industriellen Südstaaten.

Nachträge.

Zu S. 12. Gewinnung des Schwefels in Sicilien. Nach einer Mittheilung des Berginspectors Travaglia in dem Engineering and Mining Journal vom 4. Juni 1892 (S. 592) wird in Sicilien nicht ganz so roh gearbeitet, wie man gewöhnlich annimmt; im Jahre 1890 waren 30 Dampfpumpen in Thätigkeit und wurden 20 Proc. des Erzes durch Dampfmaschinen gefördert. Der Sinapoliofen ist aufgegeben worden. Nach amtlichen Ausweisen wurden im Jahre 1890 fabricirt: Mit Calcaroni 263424 Tons (13,472 Proc. Ausbeute aus den Erzen), mit dem Gille'schen oder ähnlichen communicirenden Zellenöfen 38783 Tons (13,673 Proc. Ausbeute), durch das Dampfverfahren 18868 Tons (15,363 Proc. Ausbeute), durch Destillation 213 Tons (23,406 Proc. Ausbeute), durch natürliche Grubenfeuer 3790 Tons (23,406 Proc. Ausbeute), gediegener reiner Schwefel 2,95 Tons, im Ganzen 328024 Tons. Das Destillationsverfahren ist 1891 ganz eingestellt worden. Die Gestehungskosten betrugen im Jahre 1890 auf die metrische Ton (1000 kg) im Durchschnitt:

Arbeitslohn	30,922 Lire
Aufsicht	1,162 „
Vorräthe	1,080 „
Brennstoff	1,841 „
Vorbereitende Arbeiten	1,393 „
Maschinerie zum Abteufen	0,445 „
Zinsen für schwebende Schulden	1,534 „
Steuern und andere Kosten	3,093 „
Fracht von der Grube zur See	15,108 „
Insgesammt	56,578 Lire

Durchschnittlicher Verkaufspreis, ausschließlich der Zollgebühren, 77619 Lire, mithin ein Gewinn von 21041 Lire, wovon den Grubeneigenthümern 11151, den Pächtern 9890 Lire zufielen.

Zu S. 13. Statistik des Schwefels. Im Jahre 1891 führte Frankreich

	ein	aus
Rohschwefel	84664 Tons	1597 Tons
Stangenschwefel	2219 „	3312 „
Schwefelblumen	340 „	7034 „

Deutschland führte ein im Jahre 1890 17593 Tons, im Jahre 1891 17172 Tons. Großbritannien führte 1890: 28432 Tons, 1891: 21424 Tons ein, und 1890: 4708 Tons, 1891: 4622 Tons Schwefel aus. [Hierbei macht sich die Wirkung der Regeneration von Schwefel aus Sodarückstand nach Chance geltend.]

Zu S. 19. Rösten von Erzen unter Bildung von Schwefel. Ch. W. Stickney (Amerikan. Pat. Nr. 475824 vom 5. Mai 1892) will aus einem Theile des Erzes durch Wasserdampf bei Rothgluth Schwefelwasserstoff, aus einem anderen durch gewöhnliche Luftröstung schweflige Säure entwickeln. Beide Gase sollen gemischt und dann mit einer Lösung von Aluminiumsulfat in Berührung gebracht werden, wodurch der Schwefel in leicht absetzbarer Form gewonnen wird (jedenfalls aber ganz unvollständig, da namentlich die H_2S-Bildung nur theilweise eintreten wird).

Zu S. 27. Förderung von Schwefelkies in Deutschland (Fortsetzung der bis 1886 gehenden Tabelle, nach Hasenclever, Chem. Ind. 1892, S. 71).

Schwefelkiesproduction in Tons zu 1000 kg:

Jahr	Siegen	Insgesammt in Preußen	Insgesammt in Deutschland
1887	82553	99554	101136
1888	84783	99305	109516
1889	95773	107955	117366
1890	102405	111292	124358

Die Einfuhr von Schwefelkies[1]) nach Deutschland betrug in Tons:

1880	78399	1886	141864
1881	82967	1887	166424
1882	108709	1888	179197
1883	103611	1889	216164
1884	123447	1890	209477
1885	130502	1891	238644

Zu S. 30. Großbritannien führte 1890: 656891 Tons, 1891: 616227 Tons Schwefelkies ein; die Ausfuhr ist beinahe Null.

Zu S. 33. Statistik von Schwefelkies für Frankreich. In dem Rapport du Jury 1891, p. 47 finden wir folgende Zahlen betreffend Gewinnung, Einfuhr und Ausfuhr von Pyrit für Frankreich:

Jahr	Gesammt-Erzeugung in Frankreich Tons	Davon aus den Gruben von Sain-Bel Tons	Einfuhr Tons	Ausfuhr Tons	Verbrauch in Frankreich Tons
1878	131000	94000	15800	16000	130800
1879	120000	81000	26000	10500	135500
1880	132000	92800	25000	15000	142000
1881	160000	118000	23300	17000	166300
1882	180000	143000	17000	26000	171000

[1]) Einschließlich jedoch von natürlichem Alaunstein und Alaunschiefer.

Jahr	Gesammt-Erzeugung in Frankreich Tons	Davon aus den Gruben von Saint-Bel Tons	Einfuhr Tons	Ausfuhr Tons	Verbrauch in Frankreich Tons
1883	165 000	132 000	20 600	22 000	163 600
1884	165 000	132 100	22 400	18 500	168 900
1885	168 000	130 300	18 300	24 000	162 300
1886	185 000	159 600	21 100	25 000	180 600
1887	209 000	185 100	21 300	19 600	213 700
1888		178 000			
1889					
1890			39 552	15 907	
1891			45 457	12 120	

Zu S. 35. Norwegischer Schwefelkies. Nach gefälliger Auskunft von Herrn Möller in Stavanger findet sich in Norwegen reicher (47- bis 48 proc.) Kies hauptsächlich an folgenden Orten: Sulitjelma (via Bodoe), Bosmo Svovlkiesgruber (per Drontheim), Det Bergenske Grubeselskab (Stordoen per Lervik), Roraas Kobbervark (Drontheim). Das im Texte erwähnte Erz von Vigsnaes ist so gut wie erschöpft.

Zu S. 50. Analyse von Schwefelkies. Beachtenswerth ist das Verfahren von Treadwell (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1892, S. 2377), wonach man den Sulfidschwefel durch Zinn und concentrirte Salzsäure in Schwefelwasserstoff überführt, das Gas in ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd leitet und die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch (oder auch acidimetrisch) bestimmt, oder aber das Gas in Jodlösung leitet und mit Thiosulfat zurücktitrirt. Entgegen der dort gemachten Bemerkung, daß dieses Verfahren sich auch sehr gut zur Bestimmung von Sulfidschwefel in Pyritabbränden eignet, muß darauf hingewiesen werden, daß dies in der Praxis nicht angeht, weil man gerade in den Pyritabbränden den gesammten, also auch den Sulfatschwefel, bestimmen muß.

Zu S. 51. Analyse von Schwefelkies-Abbränden. Nach neueren, in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen (Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 447) ist die Watson'sche Methode folgendermaßen abzuändern. Man mischt 3,200 g der fein gepulverten Abbrände innigst mit 2,000 g Natriumbicarbomat von bekanntem Titer, bringt das Gemenge in einen Nickeltiegel von 20 bis 30 ccm Inhalt, erhitzt 10 bis 15 Minuten lang mit einer kleinen, den Tiegelboden eben berührenden Flamme, alsdann 15 Minuten lang mit starker Flamme, bis die Masse gut glüht, aber durchaus noch nicht zum Schmelzen kommt. Hierzu eignen sich u. A. sehr gut die Teclu'schen Brenner, bei denen man eine 15 bis 20 cm hohe Flamme anwendet und den Luftzutritt so regelt, daß die Flamme ruhig brennt, aber noch keinen rauchenden grünen Kern zeigt. Der Tiegel muß unbedingt stets bedeckt gehalten werden; Umrühren muß man unterlassen. Die Masse muß zuletzt bis oben deutlich rothglühend und nach dem Er-

kalten schwarz und porös, nicht braun oder geschmolzen sein. Man kocht in einer Porcellanschale (nicht in einem Becherglase) mit Wasser aus, setzt ungefähr das gleiche Volum einer vollkommen neutralen (eventuell mit Salzsäure und Methylorange genau neutralisirten), concentrirten Kochsalzlösung zu, filtrirt durch ein mit eben solcher Lösung angefeuchtetes Filter, setzt das Auskochen in gleicher Weise mehrmals fort, wäscht das Filter mit verdünnter Kochsalzlösung aus und titrirt die vereinigten Filtrate nach dem Erkalten mit $^1/_5$ Normalsäure und (möglichst wenig) Methylorange. Ohne Anwendung der Kochsalzlösung geht zu leicht etwas Eisenoxyd durch das Filter, was das Filtriren ungenau macht; auch so ist es besser, zur Vergleichung für genaue Erkennung des Umschlages eine richtig gefärbte Lösung daneben aufzustellen. Der Unterschied zwischen der ursprünglich für 2,000 g Bicarbonat und der beim Rücktitriren verwendeten Menge von Salzsäure entspricht dem Schwefelgehalte, und zwar 0,016 g S oder (bei 3,200 g Abbränden) 0,5 Proc. S für je 1 ccm Normalsalzsäure und 0,0080 g oder 0,1 Proc. S für je 1 ccm $^1/_5$ Normalsäure. Die Ergebnisse sind bei genauer Befolgung obiger Vorschrift bis auf ca. 0,1 Proc. übereinstimmend und ganz richtig. Man kann die Methode (allerdings leicht auf Kosten der Genauigkeit) noch abkürzen, wenn man statt des Filtrirens und Auswaschens des Eisenoxyds die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum bringt und einen aliquoten Theil der klaren Lösung titrirt.

Zu S. 52. Bestimmung von Zink im Schwefelkies und dessen Abbränden. Dr. Th. Mayer in Biebrich macht mich brieflich darauf aufmerksam, daß eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung des Zinks auf dessen Ausfällung als Zinkammoniumphosphat in neutraler Lösung beruht. Diese von ihm mit Lösekann ausgearbeitete Methode ist in der Chem. Ztg. 1886, S. 729 (Fischer's Jahresber. 1886, S. 216) veröffentlicht worden und wird in einer ganzen Reihe von Fabriken mit allem Erfolge angewendet. Ferner möchte ich auf die mir von Haßreidter und Prost mitgetheilten Zinkbestimmungsmethoden hinweisen, die in der zweiten Auflage des „Taschenbuches für Sodafabrikation u. s. w." 1892, S. 115 und 117 beschrieben sind.

Zu S. 55. Hüttenrauch. Nach den neuesten Berechnungen des Oberinspectors der englischen Sodafabriken, Fletcher (28th Annual Report on Alkali etc. Works 1892, p. 19), entweicht in St. Helens folgende Menge von Säuregasen in die Luft, sämmtlich (auch die Salzsäure) auf ihr Aequivalent an Schwefel berechnet:

		Tons Schwefel im Jahre
Aus Kupfer- und Bleihütten	11480	19313
„ Glashütten	7500	
„ Polierpulverfabriken	333	
„ Steinkohle ($1^1/_2$ Proc. von 1040000 Tons)	—	15600
„ dem Chance-Claus-Verfahren	—	620
„ Schwefelsäurefabriken	173	575
„ Sulfat- und Sodafabriken	402	
		36108

Berechnet auf SO_3, bedeutet dies 72216, oder auf Schwefelsäure 110580 Tons, wovon nur $1^1/_2$ Proc. auf die chemische Fabrikation kommt. Da diese Säuren auf einem Gebiete von nur drei englischen Quadratmeilen entwickelt werden, so kommt auf die Quadratmeile in St. Helens 12036 Tons Schwefel, in London dagegen im Sommer nur 11 Tons, im Winter 44 Tons Schwefel pro Quadratmeile.

Zu S. 61. Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Schwefelsäurefabrikation. Die Verbrennung des bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak aus Gaswasser entstehenden Schwefelwasserstoffs und die Verwerthung der schwefligen Säure in Schwefelsäurekammern ist nicht mehr, wie im Texte gesagt ist und was vor Kurzem noch der Wirklichkeit entsprach, die Ausnahme, sondern wird nunmehr in einer ganzen Zahl von englischen Fabriken ausgeübt (vergl. z. B. 28th Annual Report on Alkali etc. Works. p. 66). Wenn das Gas in richtiger Weise in den Brenner eingeführt wird (vergl. hierüber S. 284), so ist der Salpeterverbrauch ein mäßiger. Man kann sogar hierdurch die sonst vom Gasschwefel allein nicht heiß genug herkommenden Gase auf höhere Temperatur bringen. Die bei Ammoniakfabriken stets in größerer Menge mit dem Schwefelwasserstoff vorkommende Kohlensäure scheint denn doch wesentlich nur durch Inanspruchnahme eines gewissen Kammerraumes schädlich zu wirken (vergl. S. 450).

Zu S. 67. Statistik des Chilisalpeters. Im Jahre 1891 wurden in Frankreich eingeführt 168589 Tons, ausgeführt 6454 Tons. In Deutschland wurden 1891 eingeführt 395653 Tons, ausgeführt 9895 Tons (daneben an Kalisalpeter eingeführt 413 Tons, ausgeführt 9663 Tons).

Ueber die Natronsalpeterlager von Schorkala im transkaspischen Gebiete findet sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 279 eine Mittheilung mit Analysen und Berechnungen, wonach es kaum rentabel erscheint, dort Salpeter zu gewinnen und auf den europäischen Markt zu bringen.

Zu S. 74. Zersetzung des Natriumnitrats durch Schwefelsäure. Nach Volney (Journ. Amer. Chem. Soc. 1819, 13, 246) kommt das bei der Darstellung von Salpetersäure häufig beobachtete, auch durch Vergrößerung der Retorten und mäßige Hitze nicht zu unterdrückende Schäumen daher, daß anfangs nur ein Theil des Salpeters zersetzt wird und dabei nur die stärkste Säure, vom Siedepunkte 81,5°, übergeht. Zwischen 77 und 90° destillirt etwa 50 Proc., zwischen 90 und 109° etwa 33 Proc., beides im concentrirten Zustande. Erst dann kommt eine schwächere Säure, wesentlich das bei 121° siedende zweite Hydrat, HNO_3, H_2O, vom specif. Gew. 1,41. Hierbei werden die anfangs noch unzersetzten Antheile des Salpeters plötzlich zersetzt, was eben das Schäumen verursacht.

Zu S. 74. Rauchende Salpetersäure. Colin (Franz. Pat. Nr. 211045) will rauchende Salpetersäure von 48° B. durch Destillation von 40° Säure mit 66° Schwefelsäure fabriciren (wie man dies im Kleinen bekanntlich sehr häufig thut, was aber im Großen zu theuer kommen wird). Die Vor-

schrift, die Destillation in emaillirten Gußeisenretorten auszuführen und zur Trennung des ersten, starken Destillates von dem schwächeren, schwefelsäurehaltigen Nachlauf einen gläsernen Dreiweghahn anzuwenden, sieht sehr wenig praktisch aus.

Zu S. 74. Concentration von Salpetersäure. Crouard (Deutsch. Pat. Nr. 62714) versetzt verdünnte Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure oder mit einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium (?) und führt das Gemenge im Zickzackwege durch ein erhitztes Kochgefäß, wobei die Salpetersäure fortgeht. Dieses Verfahren soll auch auf Mischsäuren (Nitrirsäuren) anwendbar sein.

Zu S. 82. Salpetersäurefabrikation nach Guttmann's System. Hart (Zeitschr. f. angew. Ch. 1892, S. 150) macht einige Angaben über eine Anlage dieses Systemes in Amerika und damit erzielte Ergebnisse. Hierzu macht Guttmann (ebend. S. 203) einige Bemerkungen. Nach verschiedenen während des Druckes mir zugekommenen Nachrichten scheint sich das Guttmann'sche System sehr gut zu bewähren. Ein neues deutsches Patent ist von Guttmann u. Rohrmann genommen worden (Nr. 63799).

Zu S. 130. Wirkung der Schwefelsäure auf Blei. Die im Texte erwähnten, unter meiner Leitung ausgeführten Untersuchungen von Ernst Schmid sind seitdem beendigt und in dessen Inauguraldissertation (Basel, bei Werner-Riehm, 1872, 187 Octavseiten) veröffentlicht worden; auszüglich auch in der Zeitschr. f. angew. Ch. 1892, S. 642. Eine ganz kurze Zusammenstellung der von uns gezogenen Schlüsse folgt hiermit.

1. In der Wärme ist in allen Fällen das reinste Blei widerstandsfähiger gegen reine und nitrose Schwefelsäure, mit oder ohne Luftzutritt, als „Antimonblei" mit 18 Proc. Sb, „Hartblei" mit 1,8 Proc. Sb oder auch nur 0,2 Proc. Sb enthaltendes Weichblei.

In der Kälte verhält sich Blei mit 0,2 Proc. Sb unbedeutend besser, als das reinste Blei; Hartblei mit 1,8 Proc. Sb erheblich schlechter, noch schlechter als die Legirung mit 18 Proc. Sb.

2. Nitrose Säure, wenn concentrirt, greift in allen Fällen stärker an, als reine Säure. Bei etwas verdünnten Säuren (specif. Gew. 1,72 bis 1,76) greift die Nitrose Weichblei und Hartblei weniger als reine Säure an, augenscheinlich, weil sich sofort eine schützende Decke von Bleisulfat bildet. Bei größerer Verdünnung tritt stärkerer Angriff ein (s. u.).

3. In allen Fällen wirkt Nitrose bei Luftzutritt stärker als bei Luftabschluß ein.

4. Von zwei Sorten „Weichblei" ist das reinere auch das bessere; namentlich scheint auch ein sehr geringer Wismuthgehalt (0,044 Proc.) schon schädlich zu sein.

5. Es ist durchaus unzulässig, die Angreifbarkeit eines Bleies durch Schwefelsäure aus der Menge des entwickelten Gases (Wasserstoff) ableiten zu wollen. Weichblei entwickelt sehr viel, Hartblei, bei viel größerem Gewichtsver-

luste, äußerst wenig Wasserstoff ($^1/_{200}$ der theoretischen Menge), vermuthlich in Folge von galvanischen Wirkungen. Gerade aus diesem Grunde soll man aber zum Transporte von concentrirter Schwefelsäure in dicht verschlossenen oder verlötheten Bleigefäßen nicht Weichblei, sondern nur Hartblei wählen, weil sonst ein Auftreiben oder Sprengen der Gefäße durch den Wasserstoff eintreten kann.

6. a) Blei mit bis 0,2 Proc. Kupfergehalt (stärker kupferhaltige Legirungen, z. B. mit 1 Proc. Cu, lassen sich nicht mehr homogen auswalzen) wird in concentrirter, reiner Schwefelsäure in der Kälte mehr als reines Blei angegriffen; bei Nitrose ist kein großer Unterschied.

Bei 100° wirken alle Arten von Säuren auf reines und kupferhaltiges Blei so gut wie gleich ein, concentrirte reine Säure etwas schwächer als concentrirte Nitrose, aber mehr als Nitrose von 1,720 (ähnlich wie bei antimonhaltigem Blei, vergl. Nr. 2).

Bei 200° greift concentrirte Säure das Weichblei und das 0,02 Proc. Cu haltende gleich stark, dasjenige mit stärkerem Kupfergehalte merklich, jedoch nicht sehr wesentlich, schwächer an. Nitrose wirkt auf kupferhaltiges Blei eher stärker.

b) Oberhalb 200° (225 bis 255°) wird ein mit 1 Proc. Antimon legirtes Blei von reiner Schwefelsäure weitaus (bei 225°: $26^1/_2$ mal) stärker als reines Blei angegriffen; dagegen ist ein mit 0,2 Proc. Kupfer legirtes Blei bei 235° 17 mal, bei 255° $26^1/_2$ mal widerstandsfähiger als Jungfernblei.

7. a) Reines Weichblei zeigt bis 220° mit concentrirter Schwefelsäure keine sichtbare Gasentwickelung. Von hier ab treten immer mehr Gasblasen auf und bei 260° löst sich das Blei momentan unter heftigem Aufschäumen, Geruch nach SO_2 und Abscheidung von Schwefel auf, wobei die Temperatur bis 275° steigt.

b) Dasselbe Blei, mit 0,2 Proc. Kupfer legirt, zeigt mit Schwefelsäure erst bei 260° deutliche Gasentwickelung, die bis zum Siedepunkte (über 310°) etwas zunimmt; beim Siedepunkte löst sich das Blei nur ganz allmälig auf.

c) Dasselbe Blei wie zuerst, mit 1 Proc. Antimon legirt, zeigt mit Schwefelsäure die erste Gasentwickelung bei 175°, stärker von 225° ab, und bei 275 bis 280° tritt dieselbe stürmische, momentane Auflösung ein, wie bei reinem Weichblei.

(Aehnliches ist von Bauer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1875, S. 210, beobachtet worden, nach dem 0,73 Proc. Wismuth die Temperatur der plötzlichen Auflösung des Bleies von 240° auf 160° herabdrückt.)

Mithin ist reinstes Blei bei einer Temperatur von 260° einer plötzlichen, vollständigen Auflösung durch Schwefelsäure ausgesetzt. Ein Zusatz von 1 Proc. Sb erhöht diese Temperatur nur um etwa 20°; 0,2 Proc. Kupfer dagegen benimmt dem Blei diese Tendenz fast vollständig (vermuthlich sind Hochstetter's Versuche hierdurch zu erklären).

8. Der Gehalt des Weichbleies an Sauerstoff (Oxyd) ist auch in extremen Fällen äußerst gering und scheint mit der Angreifbarkeit durch Schwefelsäure in keinem Zusammenhange zu stehen. Dagegen ist diese, wie leicht begreiflich, geringer bei mechanischer Verdichtung der Oberfläche.

9. Als Endschluß für die Auswahl einer Bleisorte für Construction der in der Schwefelsäure vorkommenden Apparate ist folgender hinzustellen:

Für Schwefelsäurekammern, Thürme, Reservoire, Rohrleitungen und alle anderen Fälle, in denen die Temperatur nur bis zu mäßiger Höhe, jedenfalls nie auf 200° C. steigen kann, ist das reinste Weichblei allen übrigen Bleisorten unbedingt vorzuziehen; es wird von warmer, verdünnter oder concentrirter, reiner oder nitroser Säure am wenigsten angegriffen.

Ein irgend höherer Gehalt an Antimon schädigt in fast allen Fällen, Kupfer nützt wenigstens gar nichts; ausgenommen sind natürlich die Fälle, wo man dem Blei größere Härte geben will, und der in Nr. 5 erwähnte, von luftdicht zu verschließenden Transportgefäßen. Ein Zusatz von etwa 0,2 Proc. Antimon kann deshalb bei Apparaten, die nur mit kalter Säure in Berührung kommen, nützlich sein; bei warmer Säure ist selbst dieser Zusatz lieber zu vermeiden.

Für ganz hohe Temperaturen, also z. B. die heißesten Concentrationspfannen, die zwar nicht über 200° steigen sollten, aber doch einmal zufällig darüber kommen könnten, ist ein Zusatz von 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer vortheihaft, während Antimon hier unbedingt vermieden werden sollte (vergl. Nr. 6. b). Zwar hilft das Kupfer bei 200° noch nichts; wohl aber von 225° ab, und bei etwaigem Wismuthgehalte schützt ein Kupfergehalt das Blei vor der hin und wieder beobachteten plötzlichen Zerstörung.

10. Technisches „Monohydrat“ greift das Blei bei 50° vielmal stärker als concentrirte Schwefelsäure an. [NB. Das benutzte „Monohydrat“ hatte schon etwas Wasser angezogen und enthielt nur 98,85 Proc. H_2SO_4; es griff das Blei $13^1/_2$ mal so stark, wie gewöhnliche concentrirte Säure von $96^1/_2$ Proc. H_2SO_4 an. Bei frischem Monohydrat von $99^1/_2$ bis $99^3/_4$ Proc. wäre der Unterschied sicher noch viel größer gewesen.]

11. Rauchende Schwefelsäure greift das Blei viel stärker als gewöhnliche concentrirte Säure an; Oleum von 20 Proc. SO_3 32 mal so stark, stärkeres Oleum wieder etwas weniger als das 20 procentige, weil sich sofort eine compacte Schicht von Bleisulfat auf dem Blei bildet. Jedenfalls ist also Blei nicht mit rauchender Schwefelsäure zusammenzubringen.

12. Salpetersäure von dem specif. Gew. 1,37 bis 1,42 kann in der Kälte mit Blei in Berührung gebracht werden, schwächere Säure nicht; aber auch stärkere Säure greift das Blei wieder mehr an, doch nicht mehr als concentrirte Schwefelsäure. Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und starker Salpetersäure greifen das Blei äußerst wenig, viel weniger als concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure für sich, an und können ohne jedes Bedenken in bleiernen Gefäßen behandelt werden.

13. Versuche mit Mischungen von Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure, theils auch mit Salpetersäure, welche sämmtlich so gestellt waren, daß sie ursprünglich 0,1 Proc. N enthielten, aber durch längeres Stehenlassen und Erwärmen auf 65° absichtlich auf den Zustand gebracht worden waren, in dem sie in einer Bleikammer wirklich existiren können, zeigten folgende Erscheinungen (durchaus übereinstimmend mit meinen früheren Untersuchungen, S. 140 ff.). Wenn man einer verdünnten Schwefelsäure etwas Salpetersäure

zusetzt und dann erwärmt, so verflüchtigt sich ein wenig Salpetersäure, aber es bildet sich keine Nitrosylschwefelsäure, bis die Concentration über 1,5 specif. Gew. steigt. Von hier an entweicht Sauerstoff und bei 1,768 ist die Salpetersäure fast ganz verschwunden und durch SO_5NH ersetzt. Ebenso bildet sich umgekehrt aus Nitrose durch Verdünnen Salpetersäure, und zwar augenscheinlich bei längerem Erwärmen theilweise nicht durch Spaltung in NO_3H und NO, sondern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft.

Gerade um den Punkt herum, wo die Nitrosylschwefelsäure eben noch existenzfähig ist, ist der Angriff der Säure auf Blei weitaus am schwächsten. Er steigt mit der Verdünnung, und zwar proportional derselben, augenscheinlich durch vermehrte Bildung von NO_3H; ebenso mit größerer Concentration, späterhin sogar rapide, da nun die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure sich mit derjenigen der Nitrosylschwefelsäure und der Salpetersäure vereinigt. Das Minimum des Angriffes liegt zwischen 1,5 und 1,6 specif. Gew., also gerade bei der Stärke, welche die Säure in den Bleikammern weder unter- noch überschreiten sollte. Dies zeigt, daß es unrationell ist, die Säure in der ersten Kammer zu stark zu halten (vergl. S. 415 ff.).

Zu S. 189. Ein Schwefelbrenner ist von C. H. Fish patentirt worden (Deutsch. Pat. Nr. 62216). Die einzige wesentliche Abweichung von den längst bekannten Formen ist die, daß die Bodenplatte nach einem Ende zu etwas geneigt ist, so daß die brennende Masse zu einer Bewegung gegen dieses Ende zu veranlaßt wird, wobei eine Trennung des brennenden Schwefels von der Asche stattfindet. Der frisch beschickte Schwefel stößt die schon im Ofen befindliche vor sich her, so daß die Asche schließlich in eine am Ende angebrachte Vertiefung fällt, aus der sie sich leicht ausräumen läßt. Unter der Bodenplatte befindet sich eine Wasserpfanne, um den Boden durch aufgespritztes Wasser abkühlen zu können. [Dieser Schwefelofen steht den auf continuirlichen Betrieb eingerichteteten mit Vorrichtung für nachträgliche Verbrennung des verdampften Schwefels jedenfalls nach.]

Zu S. 202. Roststäbe für Schwefelkiesöfen. Dr. Burgemeister (briefl. Mittheil.) hat versuchsweise Roststäbe für Stückkiesöfen aus Kreuzeisen angebracht; beim Drehen derselben fallen die kleineren Stücke glatt durch, größere legen sich zwischen die Stäbe und fallen entweder beim Rückwärtsdrehen durch oder werden zerdrückt. Folgendes Schema zeigt die Stellung:

+ ※ ※ +

Zu S. 331. Kammersystem von Delplace. Nach dem 28. Jahresberichte der englischen Sodafabriksinspection für 1891, S. 55 scheint die wirklich (in einer Fabrik in England) eingeführte Form dieses Apparates ziemlich verschieden von der im Patente beschriebenen zu sein und sich gewöhnlichen Kammern bedeutend mehr anzunähern. Die Kammern sind 10 m hoch und die erste derselben hat den Grundriß eines umgekehrten J, wobei die Gase aus dem Gloverthurme in den kurzen Schenkel eintreten und aus dem langen Schenkel in eine gewöhnliche viereckige Kammer austreten. Eine Reihe von Mischungsröhren führt

das Gas von der Mitte der Decke an den Boden der Seitenwände. Zur Zeit des Berichtes hatte der Apparat noch nicht lange genug im Betriebe gestanden, um über das Princip desselben ein endgültiges Urtheil gewinnen zu können.

Nach der Auskunft eines Fabrikanten wird in solchen Systemen nicht mehr als in gewöhnlichen Kammersystemen von gleichem Cubikinhalt producirt.

Zu S. 342. **Verringerung des Kammerraumes.** Dr. **Burgemeister** (briefl. Mitth.) glaubt, daß es zweckmäßig sein würde, eine größere Zahl von 40 oder 50 cm weiten Bleiröhren senkrecht in der ersten Kammer durch Boden und Decke zu führen, um erstens einen kühlenden Luftstrom zu erzeugen, zweitens Anprall- und Condensationsflächen für die Kammergase zu bieten. [Dieser (den von **mir** und **Sorel** aufgestellten Theorien entsprechende) Vorschlag ist bisher noch nicht praktisch durchgeführt worden. Bis dahin muß es zweifelhaft bleiben, ob die vielen Löthstellen, namentlich im Boden, auf die Dauer dicht bleiben würden, während ein „Plattenthurm“ aus unverwüstlichem Materiale besteht.]

Zu S. 347. **Verringerung des Kammerraumes durch „Plattenthürme“.** Nach den bis zum Abschlusse dieses Werkes in verschiedenen Ländern mit den Plattenthürmen gemachten Erfahrungen kann man es nunmehr als feststehend annehmen, daß man **durch Einschaltung solcher Thürme zwischen den Bleikammern deren Production mindestens um 50 Proc. vergrößern kann.** Als zweckmäßigste Lochweite hat sich 8 mm herausgestellt. Man muß dem Thurme, durch Aneinanderreihung von entsprechend vielen Platten in einer oder mehreren Reihen, einen für alle Zugverhältnisse genügend großen Querschnitt geben; als Grundlage dafür kann man annehmen, daß auf je 400 kg Schwefel, die in 24 Stunden verbrannt werden, je **eine** Platte von 60 × 60 cm Oberfläche, mit etwa 1000 Löchern von 8 mm Durchmesser, kommen muß; also z. B. bei einer Ladung von 8000 kg 50 proc. Pyrit = 4000 kg Schwefel soll der Thurm aus Schichten von je 10 Platten, etwa in dieser Form angelegt:

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

bestehen. Man bringt dann 15 bis 20 solcher Schichten über einander an. Der Thurm wird da, wo er nach einer gewöhnlichen Kammer von 30 oder mehr Meter Länge eingeschaltet wird, am besten mit Säure von 40 bis 50° Baumé (38 bis 53° D.) berieselt. Vermuthlich könnte man hinter der ersten Kammer sogar reines Wasser oder doch viel verdünntere Säure nehmen, wenn man das System von vornherein darauf einrichtete, nämlich mit ganz kurzen, etwa 10 bis 15 m langen Kammern, immer durch einen oder zwei Plattenthürme mit einander verbunden. Dann würde man jedenfalls fast allen Dampf für die Kammern sparen. Die richtige Art der Berieselung wird man leicht in jeder Fabrik für deren specielle Verhältnisse durch einige Versuche herausfinden können. **Jedenfalls hat der praktische Erfolg einer ganzen Anzahl von**

Fabriken schon jetzt erwiesen, daß die von mir auf Grund meiner theoretischen Anschauungen über den Schwefelsäureproceß aufgestellten Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes volle Berechtigung haben. Zur völligen Abschaffung der Bleikammern glaube ich aber zur Zeit nicht rathen zu dürfen.

Zu S. 372. Einführung von Salpetersäure in die Kammern. Dr. Burgemeister (briefl. Mitth.) benutzt einen Zerstäuber aus Platin ohne Goldlöthung (die sich bald auflöst), mit einer darunter mündenden, 3 bis 4 mm weiten Dampfdüse, deren innerer Theil aus Platin, der außerhalb der Kammern befindliche Theil aus Kupfer besteht. Beide Röhren gehen durch eine in der Kammerwand eingelöthete Bleihülse, in der sie mit Glycerinkitt eingekittet sind.

Zu S. 573. Schädlichkeit der Verunreinigungen der Schwefelsäure. Nach Deutecom (Chem. Ztg. 1892, S. 574) wird das Beizen von Messing durch einen minimalen Quecksilbergehalt der Schwefelsäure erschwert. Salpetersäuregehalt der Schwefelsäure bewirkt beim Carbonisiren der Wolle eine Gelbfärbung derselben. Ein geringer Platingehalt der Schwefelsäure soll die damit gespeisten Accumulatoren verderben. Eisen bewirkt zuweilen eine rosenrothe Färbung, die man durch ein wenig Salpetersäure, selbst schon durch Einwirkung der atmosphärischen Luft, entfernen kann.

Zu S. 664. Zusammensetzung der Absätze in Platinblasen, nach privaten Mittheilungen aus einer nordfranzösischen Fabrik.

1. Steinharter Absatz, enthält 33,60 Proc. Fe_2O_3, 63,20 Proc. SO_3 (dem vorhandenen Eisen würde bei der Formel $Fe(SO_4)_3$ 50,4 Proc. SO_3 entsprechen); außerdem ein wenig $PbSO_4$, CaO, MgO, Na_2O, Al_2O_3, As_2O_5 und Se.

2. Weniger harter, mit Säure stark imprägnirter Absatz, enthält 23,00 Fe_2O_3, 63,60 SO_3, 0,20 SiO_2, 1,10 CaO, 0,85 $MgO + Na_2O$, wenig As_2O_5, Pb, Se.

Alphabetisches Sachregister.

A.

Abbrände von Schwefelkies 212, 214. Ausräumen 203. Analyse 51, 814. Zusammensetzung 214, 712, 723. Verwendung zum Wegbauen 710, zur Absorption von Schwefelwasserstoff 710, zur Darstellnng von Eisen 713, von Zink 713, von Thallium 715, von Selen 718, von Kupfer 720.
Abdampf der Dampfmaschinen zur Speisung von Kammern 379, 487.
Abfallsäuren von Anilin, Dynamit rc. 87, von Petroleum, Schwefelsäureanhydrid daraus 777.
Abflußvorrichtungen für Säure 356.
Abkühlung der Gase von Schwefelöfen 189, von Pyritöfen 269.
— der Säure vom Gay-Lussacthurm 500, von den Concentrationsapparaten 625, 632, 635, 639, 654, 656.
— der Bleikammern, Rolle beim Kammerproceß 565.
Ablaufschnauze des Gloverthurmes 533.
Absätze in Platinblasen 664, 822.
Accumulatoren, Säure für 586.
Ammoniaksalze in Gasreinigungsmasse, Schädlichkeit für Schwefelsäurefabrikation 61, 540.
Ammoniumsulfat zur Zersetzung der Stickstoffsäuren in Schwefelsäure 588.
Anemometer 395, Fletcher's 395, Tabelle dafür 398, Swan's 403, verschiedene 404, Differentialanemometer 406.
Anilin zur Bestimmung von salpetriger Säure 167.
Anilinabfallsäure 87.
Anlagekosten einer Schwefelsäurefabrik 708.
Anordnung einer Schwefelsäurefabrik 689.
Anprall der Gase, Wirkung auf die Condensation 441.
Antimon in Blei, Einfluß auf Widerstand gegen Schwefelsäure 131, 817.
Anwendungen der Schwefelsäure 807.
Aräometer, Baumé's 103, Tabellen dafür 104, Twaddel's 105. Fleischer's Densimeter 106.
Arsen, Bestimmung in Schwefel 20, in Schwefelkies 52, in Schwefelsäure 155, 157. Vorkommen in Schwefelkies 25, 34, 573. Einfluß auf specifische Gewichte der Schwefelsäure 115, im Flugstaub 271. Gehalt der Schwefelsäure an As 573. Entfernung desselben aus Schwefelsäure 575, 672. Entfernung aus Kupfer 753, 756.
Aschenfall von Schwefelkiesöfen 203, 204.
Aschenkarren 203.
Ausblasen der Pyritöfen, Verhütung 204.
Ausbringen an Schwefelsäure 698.
Auslaugung des Röstgutes bei der Kupferextraction 741, Rückstand davon 742.
Ausräumen der Kieselabbrände 203.
Austrittsgase, Säuregehalt 341. Untersuchung 451. Vom Gay-Lussacthurm 507. Behandlung derselben 508.

B.

Balancierapparat für Säureregulirung 481.
Ballonkarren 685.
Ballons für Schwefelsäure 684. Entleerung 358, 685.
Bariumsulfat, Fällung 43, 45.
Baumé's Aräometer 103. Tabelle dafür 104.
Betrieb der Kammern, Beginn 409. Unterbrechung 411.
Betriebsresultate 694.
Binarkies 20.
Bisulfat 87.
Blair's Schwefelofen 182.
Blei, Einfluß auf specifische Gewichte der Schwefelsäure 116. Einwirkung der Schwefelsäure auf Blei 129, 817. Als Verunreinigung der Schwefelsäure 155,

157. Zweckmäßigkeit für Bau der Kammern 306. Qualität und Stärke für Kammern 314, 821. Zusammenfügung durch Falzen 315, durch Löthen 315. Gewinnung aus Kiesabbränden 743.
Bleiglanz; Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation 57.
Bleikammerkrystalle, siehe Nitrosylschwefelsäure.
Bleikammern, Geschichte 5. Relative Größe für Rohschwefel und Pyrit 295. Dauer 296. Construction 305. Substitute für Blei 306. Fundamente 307. Pfeiler 308. Schwellen 311. Gebälk 312. Zusammenfügen der Wände 315. Errichtung 319, 323. Laschen 319. Decke 322. Boden (Schiff) 325. Bedachung 327. Erneuerung 327. Abnutzung 328. Größe 330. Form 330. Runde Kammern 331, 820. Kammersysteme 332, 820. Verbindungsröhren 332, 337. Glaswände 333. Niveauunterschied 334. Vor- und Nachkammern 335. Cubikinhalt 338. Verminderung des Kammerraumes durch specielle Methoden 342, 821. Ersatz der Bleikammern durch andere Apparate 345, 800.
Bleikammerproceß, Fortschreiten 446. Theorien 548, von Clément und Désormes 548, Davy 549, Berzelius 549, Peligot 551, Weber 551, Winkler 554, Lunge 554, 558, Raschig 557, Sorel 563.
Bleilöthen 315, 317.
Bleipfannen auf Schwefelöfen 180, auf Pyritöfen 207, 604, mit Oberfeuer 593, mit Unterfeuer 598, mit Dampfheizung 608.
Bleischlamm aus den Kammern 329.
Bleistein für Schwefelsäurefabrikation 58.
Blende (Zinkblende) 55. Röstung 247. Verwerthung der Gase 248, 249. Ofen von Hasenclever und Helbig 248, von Eichhorn und Liebig 251, der Rhenania 252. Mechanische Oefen 253. Röstgase 287. Flugstaub 271.
Borsäure zur Fabrikation von rauchender Schwefelsäure 778.
Brechen von Schwefelkies 190.

C.

Caput mortuum 771, 774.
Carnallit als Zuschlag bei der Kupferröstung 726.
Cascaden 371.
Cementkupfer 754.
Centrale Säurevertheilung 484.
Chamäleon, Titerstellung 160, zur Bestimmung von Salpetersäure 159, von salpetriger Säure 163.
Chilisalpeter (vgl. Salpeter) 61, 63. Analysen 64. Untersuchung 65. Statistik 66, 816. Ausschütten aus Säcken 68. Einführung als Lösung in die Kammern 376.
Chlor als Zweig der Sodaindustrie 3, zur Fabrikation von Schwefelsäure 803.
Chlorirende Röstung der kupferhaltigen Abbrände 726. Oefen dafür 726. Betrieb 734. Röstgut 737. Gase 740. Auslaugung 741.
Chlormagnesium als Zuschlag bei Röstung von Abbränden 726.
Coal brasses 29.
Colcothar 771, 774.
Concentration = Stärke, s. d.
Concentration der Schwefelsäure 591, auf den Schwefelöfen 180, 186, 608, auf den Kiesöfen 207, 604, im Gloverthurme 541, 542, 591. Verlust bei Concentration auf 60° B. 591. Material der Gefäße 592. In Bleipfannen mit Oberfeuer 593, mit Unterfeuer 598, mit Abgangshitze 604, mit Dampf 608. Angriff der Säure dabei 819. Concentration in Platin auf 60° B. 611. Letzte Concentration 612, auf 66° B. 614, in Platin 614, 630, 648 (vergl. Platinapparate), in Glasretorten 617 (vergl. diese), in Porcellanschalen 627, in Gußeisen 666, durch heißen Luftstrom 673.
Condensation bei der Salpetersäurefabrikation 78, 817, bei der chlorirenden Röstung 740.
Condensationsflächen in den Schwefelsäurekammern 343.
Contactsubstanzen zur Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure 803, von rauchender Schwefelsäure 8, 781, 783, 791, 792.
Cubikinhalt der Kammern 338, 341, der Gay-Lussacthürme 341, 465.

D.

Dampf, siehe Wasserdampf.
Dampfhähne und Ventile 381.
Dampfkessel für Kammern 379. Aufstellung in Fabriken 691.
Dampfleitung für Kammern 380.
Dampfregulatoren 380, 381.
Dampfspannung verdünnter Schwefelsäuren 122, 123.
— für Bleikammern 379.
Dampfstrahlen für Kammern 381.
Delplace's Kammersystem 333, 820. Platinpfannen 636.
Denitrirung der Nitrose 509, nach Gay-Lussac 511, durch heißes Wasser oder Dampf 512, in Kochtrommeln 512, Kosten davon 517, im Gloverthurme 517 (s. d.).

Densimeter 106.
Destillation der Schwefelsäure 576, 589.
Diphenylamin als Reagens 156.
Druckkessel für Säurehebung 486, 488, 491.
Dynamitabfallsäure 87.

E.

Eisen, Entfernung bei Pyritanalysen 46. Einwirkung von Schwefelsäure auf 126. Als Verunreinigung der Schwefelsäure 155, 157, 822. In Gloversäure 546. Entfernung aus Schwefelsäure 472. Gewinnung aus Abbränden 711. Zum Fällen von Kupfer 746. Schwammförmiges 747.
Eisenmethode zur Bestimmung von Salpetersäure 159, zur Titerstellung von Chamäleon 160.
Eisenoxyd, Gewinnung bei der Kupferextraction 742. Reines 762, 763.
Eisensalze, Abscheidung bei Concentration der Säure 664, 672.
Eiserne Gefäße für Säureconcentration 666, 669, 670.
Eiserne Pfeiler für Kammern 310. Gerüste 314, 586.
Elektricität zur Reinigung von Schwefelsäure 573, zur Fabrikation von Schwefelsäure 807, von Schwefelsäureanhydrid 793.
Emaillirtes Gußeisen für Concentration von Säure 666.
Etagenapparat für Denitrirung 511.
Etagenöfen für Pyrit 232, 238, 239. Arbeit damit 236, mechanische 242, 246.
Explosive Pyrite 37.

F.

Fällung von Cementkupfer 648.
Farbe der Kammern 362, 423, 424.
Faure und Keßler's Säureconcentration 648.
Feinkies, Rösten von 223. Oefen 225, mechanische 239.
Ferrisulfat in Platinblasen 664, 822, aus Kiesabbränden 713. Künstliches zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure 776, 782; siehe auch Vitriolstein.
Feuergasen, SO_2 in 256.
Flammöfen zur chlorirenden Röstung 726, 736.
Fleischer's Densimeter 106.
Flugstaub 269, 271, von Blende 270 im Gloverthurme 546.
Flußsäure, Auffindung in Schwefelsäure 156. Entfernung 589.
Freiberger Kilns für Rohstein 196. Röstofen für Schwefelkies 197.
Füllung des Gay-Lussacthurmes 468, des Gloverthurmes 530.
Fütterung des Gay-Lussacthurmes 467, des Gloverthurmes 527.

G.

Gase von Schwefelöfen etc., siehe Röstgase. Analyse 304, 424.
Gaseintrittsrohr für Gloverthurm 532.
Gasfeuerung für Platinblasen 645.
Gascanal für Pyritöfen 200.
Gasreinigungsmasse 16, 58. Analyse 59. Ofen für 253.
Gasschwefel 16, 58, 59, 253.
Gasvolumeter 171.
Gay-Lussacthurm, Einfluß auf Zufuhr von Salpetersäure 423. Geschichte 461. Princip 463. Weite 465. Dimensionen 465. Fundamente 466. Gerüst 467. Bleimantel 467. Koksfüllung 468. Freiberger Thurm 470. Vertheilung der Säure 473. Regulirung des Zuflusses 479. Säurehebung 485. Arbeit mit dem Thurme 499. Abkühlung der Säure 500. Menge der Säure 503. Nitrose 504. Behandlung der Austrittsgase 508.
Gefrierverfahren für Monohydrat 580.
Gerstenhöfer's Schüttofen 227.
Glasfabrikation, SO_2 von 257.
Glasfenster für Bleikammern 362.
Glasglocken für Bleikammern 362, 363.
Glasretorten 617, 620. Continuirlich wirkende 622. Verschiedene Systeme 625. Kosten damit 621, 623, 626.
Glastafeln in Bleikammern 343.
Glaswände in Bleikammern 333.
Glaubersalz aus kupfrigen Abbränden 761.
Glover's Schwefelofen 184.
Gloverthurm zur Einführung der Salpetersäure 372, zur Beförderung des Zuges 390, 413. Erfindung 509, 518. Einwürfe gegen ihn 519. Salpeterersparniß damit 520. Functionen 522, 541. Beispiel eines ausgeführten Gloverthurmes 524. Fundament 524. Gerüst 525, 536. Säurebehälter 526. Bleimantel 526, 529. Ausfütterung 527. Füllung 530. Runde Thürme 529. Temperatur 532, 538. Gaszuleitungsrohr 533. Ablaufschnauze 533. Säurevertheilung 534. Cubikinhalt 535. Verbindung mit Gay-Lussacthurm 536. Arbeit damit 536. Denitrirung 536. Mischung der Säuren 538. Temperaturen 538. Gloverthurm für Schwefelöfen 540. Benutzung zur Denitrirung 541, zur Concentration 542. Neubildung von Säure im Gloverthurm

542, 543. Platz dafür in der Fabrik 691. Vorschläge zum Ersatz des Gloverthurmes 547.
Gloverthurmsäure, Verunreinigungen 546.
Gloverthurmsteine 527, 528.
Gold, Einwirkung der Schwefelsäure auf 125. Zum Schutze von Platinkesseln 662, von Kupferblasen 664.
Graupenöfen 247.
Griesheimer chem. Fabrik, Darstellung von reiner Salpetersäure 85.
Gußeisen, Einwirkung der Schwefelsäure auf 126.
Gußeiserne Gefäße für Schwefelsäureconcentration 666, mit Bleihut 667, 668, mit Platinhelm 699, in Verbindung mit Porcellanschalen 669. Verschiedene Systeme 670.
Guttapercha für Säurekammern 306.
Guttmann's Salpetersäurecondensation 82, 817.
Gyps aus Kupferextractionsanlagen 763, zur Darstellung von Schwefelsäure 804, von Anhydrid 789.

H.

Hähne für Säure 357.
Hänisch und Schröder, Darstellung von SO_2 263, von SO_3 789.
Hasenclever und Helbig's Pyritofen 226, 228. Blendeofen 248.
Heber für Säure 357.
Hebung der Säure 485.
Helbig's Kiesofenrost 201.
Hemptinne's Schwefelofen 188. Säureconcentration 680.
Heräus, Goldfütterung von Platinblasen 663.
Hilfsapparate für Bleikammern 356.
Hirsch's Salpetersäurebleichung 85.
Holzarten für Bleikammern 308, 313.
Hüttenrauch 54, 92, 256, 815.
Hydrate der Schwefelsäure 112.
Hydroxylamin 137.

J.

Indicatoren für Titrirung 150.
Injector für Zug in Kammern 388, 390, für Mischung der Kammergase 345, für Einführung der Salpetersäure 372, 374, 822, für Einführung von Wasserstaub 384, 387.
Iridiumplatin 660.
Jod in Salpetersäure 85.

K.

Kalisalpeter 66.
Kalk zur Condensation von SO_2 im Hüttenrauch 258.
Kamin für Bleikammern 389.
Kammergase, Analysen 304, 448. Berechnung des Volumens 408. Austrittsgase 451.
Kammerkrystalle, s. Nitrosylschwefelsäure.
Kammern, Construction rc., s. Bleikammern. — Inbetriebsetzung 409. Untersuchung 411.
Kammerproceß, s. Bleikammerproceß.
Kammerraum 338. Verminderung 342, 821 (vergl. Plattenthurm).
Kammersäure, Stärke 416. Salpetergehalt 425.
Kammersystem 332.
Kanalboote für Schwefelsäure 687.
Kesselwagen für Schwefelsäure 687.
Keßler's Heißluftconcentration 675.
Kiesabbrände, s. Abbrände.
Kieselguhr für Säuretransport 688.
Kiesöfen, s. Pyritöfen.
Kilns 195.
Kitt für Salpetersäure 78.
Klärung der Schwefelsäure 573.
Klütten von Feinkies 224, 226.
Kochsalz zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen 577, als Zuschlag bei der Kupferextraction 725, 735, 738.
Kochtöpfe 516.
Kochtrommeln 512.
Körting's Schwefelbrenner 189.
Kohle im Pyrit 29; zur Condensation von SO_2 im Hüttenrauche 262.
Kohlensäure, Einfluß auf Kammerproceß 450.
Kohlenverbrauch in der Schwefelsäurefabrikation 699, 701.
Koks, reducirende Eigenschaft für Stickstoffsäuren 148, 344, 469, 473, 571. Verwendung zur Füllung von Bleikammern 344, 352, für Gay-Lussacthürme 468, für Gloverthürme 530.
Koksthürme für Salpetersäure 80, für Schwefelsäurefabrikation 344, 352, 802, für Gay-Lussacthürme 461, 470, für SO_2 258, 263, 266.
Kostenaufstellungen 703, 709.
Kubikinhalt, s. Cubik.
Kühlapparate für Salpetersäure 79, 817, für Gase 189, 269, für Säure vom Gay-Lussacthurm 500, von den Concentrationsapparaten 632, 635, 639, 656.
Kugelhahnpipette 795.
Kupfer zur Absorption von SO_2 260, im Pyrit 24. Bestimmung 52. Einfluß auf Angreifbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure 131, 818.

Kupferextraction 720. Fällung 746. Zusammensetzung des Cementkupfers 754. Verhüttung auf Handelskupfer 755, Extraction des Silbers 756. Gewinnung von Nebenproducten (Glaubersalz ꝛc.) 761. Verschiedene Verfahren 764. Statistik 765. Anlage einer Hütte 765.
Kupferfällung 746.
Kupferkies 22. Verwendung 56.
Kupferlaugen 743.
Kupferröstöfen 726, mechanische 731, Schmelzöfen 755.
Kupferstein 57.
Kupfersulfat zur Darstellung von Schwefelsäure 260, 803.

L.

Lackmus 150.
Laming'sche Masse 58.
Laschen für Bleikammern 319.
Laternen für Bleikammern 362.
Laugen von der Kupferextraction 743.
Leitungsröhren für Röstgase 268.
Lippe des Gloverthurmes 533.
Luft, directe Zuführung zu den Kammern 390, 414.
Luftzufuhr zum Proceß 411; s. auch Luftregulirung und Zug.
Luftkühlung, Wirkung auf Temperatur der Kammern 434, 438.
— für Gay-Lussacsäure 503.
Luftregulirung für Pyritöfen 216, 218, 281, 394; s. auch Zug.
Luftpumpe für Säurehebung 486. Benutzung des Abdampfes für Kammerdampf 379, 487.
Luftvolumen für Röstung von Schwefel 275, 279, 281, von Schwefelkies 283.

M.

Mac Dougall's Pyritöfen 239, 241.
Magnesia zur Condensation von SO_2 im Hüttenrauch 259.
Magnesiumsulfat zur Darstellung von SO_3 777, 778.
Malétra-Ofen 232.
Mannlöcher der Bleikammern 361.
Mariotte'sche Flaschen 368, 370, 479.
Metalle zur Condensation von SO_2 im Hüttenrauch 260.
Metalloxyde zur Condensation von SO_2 im Hüttenrauch 260.
Methylorange 151.
Mischung der Gase in den Kammern 345, 347, 447.
Monohydrat, Darstellung 680.
Montejus 486.
Muffelöfen zur chlorirenden Röstung 727.

N.

Nachkammern 335.
Natriumnitrat, Eigenschaften 62. Untersuchung 66; s. auch Chilisalpeter.
Natriumpyrosulfat zur Darstellung von SO_3 777, 779.
Natriumsulfat als Nebenproducte der Kupferextraction 761.
Natronsalpeter, s. Chilisalpeter und Salpeter.
Nebenapparate für Bleikammern 356.
Nebenproducte der Schwefelsäurefabrikation 710.
Négrier's Säureconcentration 627.
Nitrobenzolabfallsäure 87, 546.
Nitroglycerinabfallsäure 87, 546.
Nitrometer für Salpeter 65, für Nitrose 167. Tabelle 170.
Nitrose, Spannung der N_2O_3 142. Beschaffenheit 504. Denitrirung 509, 536. Wirkung auf Blei 817.
Nitrosylschwefelsäure 134. Zersetzung durch Wasser 137. Verhalten zu Schwefelsäure von verschiedener Concentration 137. Beständigkeit 140, 141. Spannung der N_2O_3 in Nitrosylschwefelsäure 142. Verhalten zu SO_2 147, zu Koks 148, 344, 469, 473. Rolle im Kammerproceß 549, 554, 558.
Nordhäuser Vitriolöl, Eigenschaften 100. Fabrikation 765 (s. Schwefelsäure, rauchende).
Normallösungen für Acidimetrie 150, 153, für Chamäleontitrirung 160.
Normalsäure 153.

O.

Oberflächenwirkung bei der Schwefelsäurefabrikation 343, 344, 350.
Oleum, s. Schwefelsäure, rauchende.

P.

Pearl hardening als Nebenproduct der Kupferextraction 763.
Pelouze, Bestimmung der Salpetersäure 159.
Perret's Schwefelkiesöfen 225, 231.
Pfannen, s. Blechpfannen ꝛc.
Pfeiler für Bleikammern 307.
Phosphor zur Sauerstoffbestimmung in Gasen 303.
Phosphorsäure zur Darstellung von SO_3 780.

Plan einer Schwefelsäurefabrik 692.
Platin, Einwirkung der Schwefelsäure auf 125, 660, als Contactsubstanz 780, 781, 783, 791, 792, in Schwefelsäure 822.
Platinapparate für Schwefelsäureconcentration, für 60 grädige Säure 611, für stärkste Säure 614, 630. Aeltere Formen 630, in England 632, von Prentice 634, von Delplace 636, in Frankreich 640, mit Gasfeuerung 645. Verschiedene Formen 657, mit Bleihut 648, nach Faure und Keßler 648, combinirt mit Gußeisen 659. Verlust an Platin 660. Iridiumplatin 660. Schutz durch Gold 662. Absätze 664, 822. Explosionen 665. Preis 665.
Platinasbest 783, 786, 791.
Platinschwarz 792.
Plattenthurm zur Ersparung von Kammerraum, Allgemeines 347. Construction 351. Neueste Erfahrungen 821. Zur Absorption von salpetrigen Gasen (als Gay-Lussacthurm) 498, zur Denitrirung 531, 540, zur Zurückhaltung von Stickoxyd 508.
Porcellanschalen zur Concentration von Schwefelsäure 627, in Verbindung mit Gußeisenapparaten 669.
Prentice's Platinpfannen 634.
Probestöpsel für Kammern 361.
Probeziehen aus den Kammern 361, von festem Anhydrid 796.
Production von Schwefelsäure 808.
Pulsometer für Säurehebung 493.
Pumpen für Säurehebung 485.
Purple ore 742.
Pyrit als Quelle von Schwefel 17. Eigenschaften 20. Erste Anwendung 22, des kupferhaltigen 24, 215. Vorkommen 24, in Deutschland 25, 813, Oesterreich und Ungarn 26, Schweiz 27, England und Irland 28, coal brasses 29. Einfuhr nach England 30, in Belgien 31, Frankreich 31, 813, Italien 33, Schweden 33, Norwegen 35, 814, Spanien und Portugal 35, 213. Explosiver 37, in Amerika 39. Förderung und Verbrauch auf der ganzen Erde 40. Preise 41. Werthverhältniß des armen und reichen 41. Analyse 42, 814. Aufschließung 42, 45, 46, 50. Rasche Proben 50, 51. Bestimmung der anderen Bestandtheile 52. Verwendung zur Erzeugung von SO_2 190. Lagerung in der Fabrik 690. Zerkleinerung 190. Verbrennung 195 (siehe Pyritöfen). Schichthöhe in den Oefen 199. Röstgase von Pyrit 282, 291. Vergleichung mit Rohschwefel 294. Kammerraum für Pyrit 339. Statistik 809, 813.
Pyritöfen. Verbrennung in Haufen 195. Für Stückkies 195. Freiberger 196, 197. Englische 199, 208, 211. Roste dafür 200, 201, 820. Rostfläche 206, 222. Ausräumen 203. Ausblasen 204. Bau 205. Combination zu Gruppen 206. Betrieb 211. Abbrände 212. Luftzutritt 216. Benutzung der Abhitze 207, 225, 269, 604. Schlacken (Sauen) 216. Hitze 220. Oefen für Feinkies 223. Verbrennung ohne besondere Oefen 223, 224, 226, mit Kohlenfeuer 225, in Stückkiesöfen 225, Schüttöfen 227, Malétra-Oefen 232, Schaffner's 238, mechanische 242, für Graupen 247. Verbindung mit Stückkiesöfen 247.
Pyritabbrände, s. Abbrände.
Pyritofengase, s. Röstgase.
Pyrogallol zur Sauerstoffbestimmung 302.
Pyroschwefelsäure 99, 765, 775. Salze derselben (Pyrosulfate) zur SO_3-Darstellung 775, 777, 779.
Pyroxylin-Abfallsäure 87.

Q.

Quecksilber im Flugstaub 271, in Schwefelsäure 822.

R.

Reactionsräder 474.
Refraction des Chilisalpeters 65.
Registrirmanometer für Dampf 380.
Regulirung des Zuges, s. Zug rc., des Säurezuflusses 479, 483.
Regulirungskasten für Säurespeisung 483.
Reich's Bestimmung von SO_2 im Röstgas 296.
Reinigung der Schwefelsäure 572, von Arsen 575, von Stickstoffsäuren 587.
Reinigungssäure von Petroleum zur SO_3-Darstellung 777.
Rendement an Schwefelsäure 698.
Retorten für Salpetersäure 74, für Schwefelsäure, s. Glasretorten.
Röhren für Röstgase 268.
Röstgase, Leitung für 268. Theoretische Zusammensetzung bei Schwefel 274, bei Pyrit 282, bei Blende 287. SO_3 in Röstgasen 288. Abkühlung 189, 269. Verwendung der Wärme 269. Analysen 291. Gewöhnlicher Gehalt 293, 294. Bestimmung der SO_2 in Röstgasen 296, der Gesammtsäure 300, des Sauerstoffs 302. Von der Kupferextraction 740. Benutzung zur Darstellung von SO_3 780, 788.
Röstgut von der Kupferextraction 737. Auslaugen 741.
Röstöfen für Kupfer 726, mechanische 731.
Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation 9.

Rohschwefel, Vorkommen 12, 812. Analyse 19. Verbrennung 174. Vergleichung mit Pyrit 294. Statistisches über Säure aus Schwefel 811 (vergl. auch Schwefel).
Rohstein, Rösten des 197, 232.
Roste der Pyritöfen 200, 820.
Rostfläche der Pyritöfen 206.
Rückstände von Rohschwefel 189; s. auch Abbrände, purple ore ꝛc.

S.

Säure, Stärke in Kammern 415. Tiefe in Kammern 439. Verhältniß der Bildung in Kammern 440. Regulirung des Zuflusses in Thürmen 479.
Säureballons 684. Entleeren der Säureballons 358, 685.
Säurebildung in den Kammern 440, im Gloverthurme 542, 543.
Säurefeste Steine für Gloverthürme ꝛc. 527, 530.
Säureheber 357.
Säurehebung 485.
Säuren, Bestimmung in Röstgasen 300, in Austrittsgasen 341, 451.
Säurestand, Messung 362.
Säuretische 359.
Säurevertheilung in Koksthürmen 473, 484, 534.
Salpeter, Einführung in Pyritöfen 208. Verbrauch 341, 696. Einführung in Kammern 363. Als Lösung 376. Wiedergewinnung 461, 508. Verluste 568, 569 (s. auch Chilisalpeter und Natriumnitrat), in käufl. Schwefelsäure 822.
Salpetergasaufhalter, s. Gay-Lussacthurm.
Salpetergehalt der Kammersäuren 425. Wirkung auf die Kammertemperatur 436.
Salpetersäure, Eigenschaften 68. Specifische Gewichte 70. Correctur für Temperatur 69, für Gehalt an Untersalpetersäure 69. Fabrikation 74, 813. Retorten 74. Kessel 77. Condensation 78, 81, 82, 817. Kitt 78. Material für Gefäße 78. Kühlschlangen 79. Bleichen 85. Verunreinigungen 86. Betriebskosten 86. Abfallsäuren 87. Rückstand (Bisulfat) 87. Einfluß auf Angreifbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure 131, 819. Verhalten zu Schwefelsäure 139. Auffindung in Schwefelsäure 156. Bestimmung 159, durch Nitrometer 167. Anwendung zur Kammerspeisung 363, im gasförmigen Zustande 366, im flüssigen Zustande 368, als Lösung von Chilisalpeter 376, durch den Gloverthurm 372, durch Injectoren 373, 822. Aufbewahrung 375. Ersatz durch abfallende salpetrige Gase 377. Grundsätze bei Zufuhr 422. Folgen eines Ueberschusses 428. Regulirung des Gesammtvorrathes 429. Rolle im Bleikammerproceß 551.
Salpetertöpfe 366.
Salpetrige Säure, Erkennung neben Salpetersäure 85, in Schwefelsäure 156. Einfluß auf das specifische Gewicht der Schwefelsäure 113, auf Angreifbarkeit des Bleies 131, 817. Verhalten zu SO_2 133, zu Schwefelsäure 134. Spannung ihres Dampfes in schwefelsaurer Lösung 142. Bestimmung 163, im Nitrometer 167. Benutzung von abfallender Säure 377. Rolle im Kammerproceß 444, 550, 552, 555, 558.
Salpetrigsäureanhydrid, Existenz als Dampf 559.
Salzsäure, Auffindung in Schwefelsäure 156. Von der Kupferextraction 740.
Sauen in Pyritöfen 216.
Sauerstoff, Bestimmung 302. Für Röstung von Schwefel ꝛc., s. Luft ꝛc. Verwendung im reinen Zustande zur Schwefelsäurefabrikation 342, 790. Formel für Berechnung in Austrittsgasen 460.
Schaffner's Etagenofen 234.
Scheidewände in Platinpfannen 640, 644, in Bleikammern 333.
Schiff der Bleikammern 325. Füllung mit Wasser oder Säure 409.
Schlacken (Sauen) in Pyritöfen 216.
Schmiedeeisen, Einwirkung der Schwefelsäure 129.
Schmelzpunkte von Schwefelsäuren 119.
Schornstein für Bleikammern 389.
Schröder und Hänisch, Darstellung von SO_2 263, von SO_3 789.
Schwammförmiges Eisen 747.
Schwefel, Regeneration des Schwefels als Theil der Sodaindustrie 3. Verbrennung, allgemein 7. Geschichte 9. Eigenschaften 11. Vorkommen 12. Gewinnung in Sicilien 12, 812, anderweitig 14. Darstellung aus Gasreinigungsmasse 16, aus Sodarückstand 17, aus Pyriten 17, aus anderen Quellen 19. Technische Analyse 19. Bestimmung in Schwefelkies 43. Nutzbarer 49. Rasche Proben 50. In Abbränden 51, 814. Verbrennung 175. Röstgase 274. Vergleichung mit Pyrit 294. Kammerraum für Schwefel 338. Zur Entfernung der Stickstoffsäuren aus Schwefelsäure 587. In Abbränden für Kupfergewinnung 735, 739.
Schwefelarsen, Ausfällung 582.
Schwefelbarium zur Ausfällung von Arsen 577.
Schwefelcalcium zur Condensation von SO_2 im Hüttenrauch 261, zur Fällung von Arsen 578.

Schwefeldioxyd, Eigenschaften 88 (s. auch schweflige Säure).
Schwefelkies, s. Pyrit.
Schwefelmetalle, Verwendung zur Schwefelsäurefabrikatian 55.
Schwefelnatrium zur Ausfällung von Arsen 578, zur Entfernung von SO_2 aus Hüttenrauch 261.
Schwefelöfen, alte 174, verbesserte 176, Stahl's 180, Blair's 182, Glover's 184, Hemptinne's 186, Maynard's 189, Körting's 189, Fish's 820. Concentration von Säure auf Schwefelöfen 180, 186, 608. Rückstände aus 189. Abkühlung der Gase aus 189. Zusammensetzung der Gase aus 274.
Schwefelsäure, natürliches Vorkommen 100. Eigenschaften 101. Bildung 102. Verhalten zu Wasser 102. Nachweisung 149. Bestimmung in Sulfaten 43, von freier, durch Acidimetrie 150. Tabellen für specifische Gewichte 104. Correctionen 112. Hydrate 112. Höchst concentrirte 112, 116. Tabelle für Mischungen von Schwefelsäure und Wasser 117. Temperaturerhöhung dabei 117. Verwandtschaft zu Wasser 118. Schmelzpunkte 119. Siedepunkte 120. Specifische Wärme 123. Zersetzungen 124. Salze 125. Einwirkung auf Platin 125, 660, auf Gold 125, 662, auf Eisen 126, auf Blei 129, 819. Verhalten zu Stickstoffoxyden 132, zu Nitrosylschwefelsäure 137, zu Untersalpetersäure 138. Verunreinigungen 155, 572, 822. (Auffindung 155. Bestimmung 157.) Concentration s. d. Verwendung zur Condensation von SO_2 im Hüttenrauch 258. Reinigung 572 (von Arsen 575, von Stickstoffverbindungen 587, von mechanischen Absätzen 573, völlig reine Säure 589). Verpackung und Versendung 684. Ausbringen (Betriebsresultate) 698. Kostenaufstellungen 703. Betriebsverluste 702. Anwendung 807. Statistik 808. Zersetzung in SO_2, O und H_2O zur Darstellung von SO_3 784, 786, 787.
Schwefelsäure, rauchende, Eigenschaften 100. Fabrikation 765. Aus Vitriolstein 766. Oefen dafür 770. Kostenaufstellung 771. Anwendung des Vacuums 774. Aus künstlichen Sulfaten 775, aus Theerabfallsäure 777, 791, aus Pyrosulfaten 777, durch Phosphorsäure 780, durch Contactwirkung 780, aus Pyritofengasen 780, 788, aus Sulfaten 789, aus reinem SO_2 789, aus Abfallsäuren 791, mit reinem Sauerstoff 790, durch Elektricität 793. Analyse 793. Formel zur Berechnung 797. Tabelle von Gnehm 798. Specifische Gewichte 799, 800. Wirkung auf Blei 819.
Schwefelsäure, wasserfreie (Anhydrid), Eigenschaften 98. Vorkomman in Röstgasen 287, 780. Bestimmung darin 300. Fabrikation 765. Festes Oleum 775. Probeziehen davon 796.
Schwefelsäurebildung, Theorien 548 (vergl. Bleikammerproceß).
Schwefelsäurefabrik, Anordnung 689. Plan 692. Anlagekosten 708.
Schwefelsäurefabrikation, als Theil der Sodaindustrie 2. Geschichte 4. Allgemeine Principien 7. Eintheilung 8. Vergleichung von Rohschwefel und Pyrit 294. Betriebsresultate 694. Kosten 703. Verschiedene Methoden 800. Ohne Bleikammern 345, 800. Aus Gyps und anderen Sulfaten 804.
Schwefelsäure-Monohydrat, Eigenschaften 101. Darstellung 680. Wirkung auf Blei 819.
Schwefeltrioxyd, s. Schwefelsäure, wasserfreie.
Schwefelwasserstoff als Quelle von Schwefelsäure 61, 254, 806, 816. Oefen zur Verbrennung von Schwefelwasserstoff 254. Anwendung zur Fällung von Arsen 579. Darstellung im Großen 580, 586. Absorption durch Abbrände 710. Zur Fällung von Kupfer aus Abbränden 746, aus Gyps 806.
Schweflige Säure, Eigenschaften 7, 88, 91. Ummwaudlung in Schwefelsäure 7. Löslichkeit 90. Salze 91. Zersetzungen 91. Schädlichkeit 91. Nachweisung 95, in Schwefelsäure 156. Bestimmung 96, 296. Anwendungen 97. Einfluß auf specifische Gewichte der Schwefelsäure 113. Verhalten zu NO etc. 133, 136, zu SO_5NH 147, 506. Erzeugung aus Rohschwefel 174, aus Pyrit 190, aus Blende 247, aus Gasschwefel 253, aus Schwefelwasserstoff 254, aus Gyps 805, als Nebenproduct 54, 61, 92, im Hüttenrauch 248, 256, 259, in Feuergasen 256, bei der Glasfabrikation 257, im reinen Zustande (als SO_2) 262. Versendung von flüssigem SO_2 267. Normalgehalt an schwefliger Säure in Röstgasen von Schwefel 276, von Pyrit 285, von Blende 288, in der Praxis 291, 293. Bestimmung in Röstgasen 296. Wirkung auf Nitrose 506. Anwendung zur Entfernung von Stickstoffsäuren aus Schwefelsäure 587. Darstellung zur Erzeugung von SO_2 784, 786, 787. Anwendung von reiner SO_2 zur Darstellung von SO_3 789.
Schwellen für Bleikammern 311.
Selen in Schwefelsäure 132, 572. Auffindung darin 155, in Flugstaub 271. Gewinnung 718.
Siedepunkte der Schwefelsäure 120.

Silber, Gewinnung bei der Kupferextraction 756.
Sodaindustrie 1.
Sodarückstand als Quelle von Schwefel 17, von Schwefelsäure 61.
Spannung des Wasserdampfes in Schwefelsäuren 121, der salpetrigen Säure in Nitrosen 142.
Specifische Gewichte von schwefliger Säure 90, von Schwefelsäure 106. Einfluß der Verunreinigungen 113, der Salpetersäure 70.
Specifische Wärme von Schwefelsäuren 123.
Speerkies 21.
Spence's Feinkiesofen 225, mechanischer 242.
Ständer für Bleikammern 313.
Stärke der Kammersäure 416.
Stahl's Schwefelofen 180.
Statistik 808.
Staubförmiges Wasser für Bleikammern 384.
Steinbrechmaschinen 191.
Stickoxyd, Verhalten zu Schwefelsäure 133. Löslichkeit darin 158. Bestimmung in Austrittsgasen 458. Vorkommen in Nitrose 507. Umwandlung in salpetrige oder Untersalpetersäure 557. Verlust in Austrittsgasen 570.
Stickstoffoxyde, Verhalten zu SO_2 2c. 132. Bestimmung in Gasgemengen 304.
Stickoxydul, Verhalten zu Schwefelsäure 132. Bestimmung in Kammergasen 305. Bildung aus Stickoxyd 136, in den Bleikammern 409, 568. Angebliches Vorkommen im Gloverthurme 519.
Stickstoffperoxyd, s. Untersalpetersäure.
Stickstoffsäuren, Einfluß auf das specifische Gewicht der Schwefelsäure 115. Verhalten zu SO_2 und SO_4H_2 133. Entfernung aus Schwefelsäure 587.
Stickstofftetroxyd, s. Untersalpetersäure.
Strahlkies 21.
Stroof's Salpetersäureinjector 374.
Stückkies, Zerkleinerung 190. Röstung 194.
Stückkiesöfen 195 (s. Pyritöfen).
Sulfate zur Darstellung von SO_3 775, 789, von Schwefelsäure 804.

T.

Tambours 335, für Salpetersäure 370.
Temperatur der Bleikammern 430, der Säure im Gay-Lussacthurme 500, im Gloverthurme 532, 538.
Temperaturunterschiede, Rolle im Bleikammerprocesse 565.
Thallium im Flugstaub 271, Gewinnung 715.
Thermometer in den Kammern 361.
Thiosulfate zur Entfernung von Arsen 579.
Thonapparate für Schwefelsäurefabrikation 345, 351.
Thürme zwischen Kammern 345, 351.
Thyß's Kammersystem 345.
Transport der Schwefelsäure 685.
Tropfensammler für Säure 359.
Tropfgläser 360.
Tropfsäuren, Stärke 418. Salpetergehalt 425.
Twaddell's Aräometer 105.

U.

Ueberspritzvorrichtung beim Säurepumpen 492.
Untersalpetersäure, Einfluß auf das specifische Gewicht der Salpetersäure 69. Verdichtung bei der Salpetersäurefabrikation 79, 85. Verhalten zu Schwefelsäure 138, 140. Vorkommen in Kammergasen 445, 567, in Nitrose 505. Rolle im Kammerprocesse 550, 552, 553, 554, 561.
Unterschwefligsaure Salze zur Entfernung von Arsen 578.

V.

Vacuumretorten 480.
Vegetation, Beschädigung durch Hüttenrauch 92.
Ventilatoren für Zugbeförderung in Kammern 388.
Ventile für Säure 359, für Dampf 381, für Druckkessel 482, 490.
Verbindungsröhren für Kammern, Form 332. Stellung 337.
Verpackung und Versendung der Säure 685.
Vertheilung der Gase in den Kammern 446, der Säure auf den Koksthürmen 473, 485, 534.
Verunreinigungen der Schwefelsäure 155, 572, 822. Einfluß auf das specifische Gewicht 113.
Vitriolschiefer 766, 768.
Vitriolstein 769, 773. Destillation desselben 770.
Volumen von Kammergasen bei verschiedener Temperatur und Säurestärke 408.
Volumgewichte, s. specifische Gewichte.
Volvic-Lava 529, 530.
Vorkammern 335.

W.

Wärmeentwickelung beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser 117, in Bleikammern 430, 436.
Wasser, Mischung mit Schwefelsäure 102, 117. Verhalten zu Nitrosylschwefelsäure

137. Anwendung zur Condensation von SO_2 im Hüttenrauch 257. 264, zur Füllung von frischen Kammern 409. Als Veranlassung zur Bildung von Stickoxydul 409, 568. Flüssiges, für Kammerspeisung 384, 435.
Wasserdampf, Einführung in Kammern 379. Spannung für Kammern 379. Benutzung von Abdampf 379, 487. Gesammtmenge für Kammern 383. Condensation in Kammern 385. Regulirung 414. Folgen von Ueberschuß 419, von Mangel 420. Zur Denitrirung von Nitrose 512. Bildung im Gloverthurme 542. Zur Concentration von Schwefelsäure 608, 611 (s. auch Dampf, Dampfleitung ɛc.).
Wasserdampfspannung der Schwefelsäure 122, 123, in Bleikammern 379.
Wassergas zur Darstellung von schwammförmigem Eisen 753.
Wasserstaub für Kammerspeisung 384. Wirkung auf Temperatur 435.
Wasserstoffapparat zum Bleilöthen 315.
Weg der Gase in den Kammern 448.
Wismuth, Schädlichkeit im Blei 818
Woulff's Flaschen statt Gay-Lussacthurm 497.

Z.

Zeiodelit 306.
Zeitdauer des Verweilens der Gase in den Kammern 571.
Zerkleinerung von Kies 190.
Zerstäuber für Salpetersäure 372, 374, 822, für Wasser 384, 385, 387.
Zink in Pyrit 26, aus Kiesabbränden 713, aus Abfalllaugen von der Kupferextraction 763. Bestimmung 52, 815.
Zinkblende, s. Blende.
Zug, Hervorbringung in Bleikammern 387. Beförderung durch Injectoren oder Ventilatoren 388, durch hohen Gloverthurm ɛc. 390, 413. Beeinflussung durch Säurebildung 428.
Zugkraft der Gase von Schwefelöfen 276, von Kiesöfen 285.
Zugmesser 395. Tabellen 398 (s. Anemometer).
Zugregulirung, Apparate 218, 281, 391, 393. Regeln für Betrieb 411, für atmosphärische Schwankungen 414.

